



# Propriétés Optiques des Nanotubes de Carbone

Christophe Voisin

## ► To cite this version:

Christophe Voisin. Propriétés Optiques des Nanotubes de Carbone. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. tel-00430590

**HAL Id: tel-00430590**

**<https://theses.hal.science/tel-00430590>**

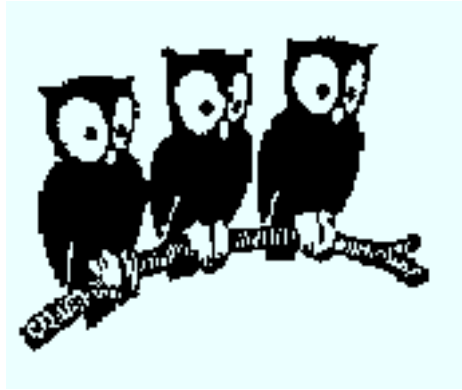
Submitted on 9 Nov 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

Département de Physique



**Habilitation à diriger des recherches**

UNIVERSITÉ PARIS VI

**Christophe VOISIN**

**Propriétés Optiques des Nanotubes de Carbone**

Soutenue le 16 octobre 2009 devant le jury composé de :

MM.	Emmanuelle Deleporte	
	Annick Loiseau	(Rapporteur)
	Richard Martel	(Rapporteur)
	Francesco Mauri	
	Sylvie Rousset	
	Jean-Louis Sauvajol	(Rapporteur)



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Curriculum Vitae et activités scientifiques</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Résumé des activités de recherche</b>	<b>7</b>
1.1	Nanoparticules métalliques . . . . .	7
1.2	Boîtes quantiques de semi-conducteurs . . . . .	9
1.3	Magnéto-optique ultra-rapide . . . . .	10
1.4	Spectroscopie optique de nanotubes de carbone . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Publications</b>	<b>13</b>
1	Articles de revue avec comité de lecture . . . . .	13
2	Actes de congrès avec comité de lecture . . . . .	17
3	Actes de congrès sans comité de lecture . . . . .	18
4	Thèse . . . . .	18
<b>II</b>	<b>Nanotubes de carbone</b>	<b>19</b>
1	Échantillons . . . . .	22
1.1	Synthèse . . . . .	23
1.2	Échantillons . . . . .	24
2	Structure électronique . . . . .	26
2.1	Structure géométrique des nanotubes monoparoi . . . . .	26
2.2	Propriétés électroniques du graphène . . . . .	29
2.3	Zone de Brillouin et modèle “zone-folding” . . . . .	29
2.4	Propriétés optiques : règles de sélection . . . . .	34
2.5	Interactions coulombiennes : les excitons . . . . .	35

3	Photoluminescence . . . . .	38
3.1	Identification des chiralités . . . . .	39
3.2	Écrantage diélectrique . . . . .	41
3.3	Effets de la température . . . . .	42
4	Dynamique des interactions électroniques . . . . .	44
4.1	Spectroscopie pompe-sonde . . . . .	45
4.2	Photoluminescence résolue en temps . . . . .	51
5	Spectroscopie de nanotubes uniques . . . . .	60
5.1	Photoluminescence . . . . .	61
5.2	Diffusion Rayleigh résonante . . . . .	64
6	Matériaux composites . . . . .	74
6.1	Transfert d'excitation et photoluminescence . . . . .	74
7	Conclusions et perspectives . . . . .	79

## Première partie

# Curriculum Vitae et activités scientifiques



# Chapitre 1

## Résumé des activités de recherche

Mon travail de recherche porte de façon générale sur les propriétés optiques de nanostructures : structure électronique, effets du confinement, phénomènes de décohérence et dynamique des interactions électroniques sont abordés avec les techniques de micro-photoluminescence, excitation de la photoluminescence, spectroscopies Raman et Rayleigh et spectroscopie non linéaire pompe-sonde femtoseconde. Au cours de ma thèse je me suis intéressé aux nanoparticules de métaux nobles et à leur réponse électronique et vibrationnelle à l'échelle femtoseconde. A mon arrivée au laboratoire Pierre Aigrain, d'abord comme post-doctorant puis comme maître de conférences, j'ai participé aux études sur les boîtes quantiques de semi-conducteurs et en particulier sur les phénomènes de décohérence liés aux interactions de la nanostructure avec son environnement. Par ailleurs, en collaboration avec Guillaume Cassabois dans le cadre d'une ACI "Jeunes Chercheurs", j'ai développé une thématique sur le nano-magnétisme et la manipulation de l'aimantation par des impulsions lumineuses ultra-brèves. Enfin, j'ai pris en charge l'activité consacrée aux propriétés optiques des nanotubes de carbone qui a donné lieu à trois thèses depuis mon arrivée.

### **1.1 Dynamique électronique et vibrationnelle de nanoparticules métalliques à l'échelle femtoseconde.**

Les propriétés optiques des systèmes nanoscopiques métalliques sont largement modifiées par le confinement, ce qui permet d'envisager leur contrôle, et rend ces matériaux très intéressants pour de nombreuses applications (nano-optique, composants électroniques ultrarapides, détecteurs, mémoires,...). L'optique ultra-rapide permet l'étude sélective des mécanismes d'interaction des porteurs de charge avec leur environnement dans ces systèmes. Ces études apportent des informations essentielles non seulement pour la compréhension des processus



fondamentaux (transport électronique, réponse optique...) mais également pour le développement des systèmes optoélectroniques. Pour mon travail de thèse (laboratoire d'Optique Quantique (CNRS/Ecole Polytechnique)), je me suis intéressé aux mécanismes de redistribution de l'énergie dans des nanoparticules de métaux nobles. Nous avons étudié les différents mécanismes (interactions électrons-électrons et électrons-réseau) dans les matériaux massifs puis nous avons analysé l'effet du confinement quantique et diélectrique (résonance plasmon de surface). Des particules de tailles comprises entre 3 et 30 nm de diamètre, placées dans différents environnements ont pu être comparées. Ces études à caractère expérimental ont également donné lieu à des modélisations théoriques et simulations numériques.

Les études expérimentales ont été réalisées dans des métaux nobles, qui constituent des systèmes modèles, en utilisant des techniques femtoseconde de type pompe/sonde. Dans ces expériences, le matériau (film ou nanoparticules) est porté hors équilibre par une impulsion infrarouge intense (pompe) qui perturbe la distribution des électrons de conduction du métal. La redistribution de l'énergie entre électrons (établissement d'une température électronique par interactions électrons-électrons) et vers le réseau (thermalisation du milieu par interactions électrons-"phonons") permet le retour du système à une situation de quasi-équilibre. Cette relaxation peut être suivie en temps réel avec une impulsion de sonde, retardée par rapport à celle de pompe, qui mesure l'évolution des propriétés optiques (transmission, réflexion) du matériau. Suivant la longueur d'onde de sonde utilisée, des informations sélectives sur les interactions électrons-électrons et électrons-réseau (et, sur un temps plus long, particule-matrice) peuvent être obtenues.

En utilisant une sonde en résonance avec les transitions interbandes (bandes pleines d - bande de conduction), UV pour l'argent et visible pour l'or (obtenues par triplement ou doublement de fréquence), il est possible de suivre directement la dynamique de thermalisation interne des électrons de conduction. Dans les films d'or et d'argent, nous avons montré que celle-ci se déroule sur une échelle de temps de quelques centaines de femtosecondes (avec des temps caractéristiques de 350 et 500 fs dans l'argent et l'or). Ces résultats ont été interprétés quantitativement en réalisant des simulations de la relaxation électronique basées sur une résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons. Nous avons réalisé des études similaires dans des nanoparticules dispersées dans différentes matrices diélectriques, ce qui nous a permis de mettre en évidence une forte accélération de la thermalisation et donc une augmentation de l'efficacité des processus de diffusion électrons-électrons pour des tailles inférieures à 5 nm (en rayon), indépendamment de la nature de la matrice. Pour interpréter cet effet, nous avons développé un modèle qui prend en compte la réduction de l'écrantage des interactions Coulombiennes au voisinage des surfaces. En utilisant une sonde hors résonance avec les transitions interbandes, nous avons montré que

le signal permet donc de suivre les échanges d'énergie électrons-réseau . Ceux-ci se déroulent sur des échelles de temps de l'ordre de 1 ps. Une forte augmentation de l'efficacité de ces échanges a été observée dans les systèmes confinés pour des tailles inférieures à 5nm, de façon très similaire aux résultats obtenus dans le cas de la thermalisation interne des électrons. Les techniques pompe-sonde résolues en temps permettent également l'étude des modes de vibration des nanoparticules métalliques. L'avantage de ces études, par rapport aux mesures résolues en fréquence (spectroscopie Raman) est qu'il est possible de déterminer le temps d'amortissement de ces modes (ceci n'est pas possible spectralement, ces modes étant à très basses fréquences, environ  $10\text{ cm}^{-1}$  et très larges). Le mode de respiration (dilatation - contraction) des nanoparticules se manifeste sur des échelles de temps longues (10 à 50 ps) par une modulation de la transmission de la sonde lorsque celle ci est au voisinage de la résonance plasmon de surface (résonance électronique collective, caractéristique du confinement dans les nanoparticules métalliques). Elle est induite par des oscillations synchrones des différentes nanoparticules lancées en phase par la pompe. Nous nous sommes attachés à l'étude de son mécanisme d'amortissement en fonction de la nature de la matrice et la qualité de l'interface. Cette dernière a notamment été modifiée en soumettant les échantillons à de fortes pressions hydrostatiques grâce à une enclume à diamants. Ces différentes études nous ont permis de mettre en évidence le rôle essentiel joué par l'environnement sur l'amortissement, faisant de celui ci une sonde sensible de la qualité de l'interface particule/matrice .

Voir articles [R1-9,R11,R14,R17-18,R22]

## 1.2 Boîtes quantiques de semi-conducteurs

A mon arrivée au laboratoire Pierre Aigrain dans le groupe d'optique cohérente et non linéaire (Ph. Roussignol), d'abord comme post-doctorant puis comme maître de conférences, j'ai travaillé avec Guillaume Cassaboïs à l'étude des boîtes quantiques de semi-conducteurs et en particulier à l'analyse des phénomènes de décohérence liés aux interactions de la nanostructure avec son environnement. En mettant au point une technique de spectroscopie à hautes résolutions spatiale (microscopie confocale sur échantillon nanostructuré) et spectrale (combinaison originale d'une technique dispersive et par transformée de Fourier) nous avons pu mesurer l'évolution de la forme de la raie d'émission interbande d'une boîte quantique InAs/GaAs unique en fonction de la température et de la puissance d'excitation. Nous avons proposé un modèle pour expliquer la décohérence induite par l'environnement dans le cadre de la théorie du rétrécissement par le mouvement.

Voir articles [R10,R12-13,R15-16,R20,R23-24,R26,R28]

### 1.3 Magnéto-optique ultra-rapide

En parallèle, dans le cadre d'une ACI "Jeunes Chercheurs" avec Guillaume Cassabois, j'ai développé une thématique sur le nano-magnétisme et la manipulation de l'aimantation par des impulsions lumineuses ultra-brèves (sub-picoseconde). La méthode habituelle de retournement d'une aimantation par application d'un champ magnétique de sens opposé à l'aimantation initiale conduit à des vitesses limites de retournement de l'ordre de la nanoseconde pour des champs réalistes. Cependant, cette aimantation est due aux interactions d'échange entre électrons et pourrait donc être modifiée beaucoup plus rapidement pour peu qu'on puisse interagir directement avec des électrons à l'aide d'impulsions laser femtosecondes.

Nous avons développé une technique originale de type pompe-sonde couplée à un dispositif de mesure d'aimantation par effet Kerr qui permet de suivre l'évolution - à l'échelle de la picoseconde - de l'aimantation d'un échantillon ferromagnétique nanostructuré suite à l'absorption d'une impulsion de pompe. Notre choix s'est porté sur des échantillons multicouches or-cobalt-or pour lesquels des effets de résonance optique décuplent l'effet Kerr effectif. Il est ainsi possible de mesurer l'état d'aimantation d'une couche de quelques plans atomiques seulement.

Nos travaux expérimentaux ont débuté par la réalisation d'une source laser femtoseconde de type OPA (Amplificateur Paramétrique Optique) qui permet de sonder les propriétés magnétiques, via l'effet Kerr magnéto-optique, à des longueurs d'onde spécifiques. Avec la mise en place d'un dispositif permettant la mesure de rotation de la polarisation de la lumière de l'ordre du milli-degré, nous avons caractérisé en régime statique des échantillons magnétiques. Nous avons ensuite mis au point une technique pompe-sonde avec double démodulation permettant de remonter à l'évolution temporelle de l'aimantation et de la distribution électronique dans les premières picosecondes suivant l'excitation optique. L'extraction de la contribution antisymétrique en champ magnétique permet de remonter à la partie purement magnétique du signal et ainsi d'étudier la dynamique de la désaimantation photo-induite.

Les premiers résultats, obtenus au cours de la thèse d'Arnaud Labourt-Ibarre, ont montré que les électrons *sp* sont délocalisés sur toute la structure et que leur dynamique est très fortement modifiée par le couplage aux électrons *d* présents dans la couche de cobalt. En effet, bien que constituée d'or à plus de 95%, cette structure présente des temps de thermalisation intra-électronique et électron-réseau 5 fois plus rapides que ceux observés pour un film d'or pur. Ce résultat est bien interprété par la diffusion des électrons *sp* légers sur les électrons *d* lourds apportés par le cobalt. Ce mécanisme sera essentielle pour comprendre la dynamique ultra-rapide de l'aimantation (portée par les électrons *d*) dans ces structures. Nos premières mesures montrent de forts effets sur l'aimantaion à

l'échelle de la picoseconde, confirmant certains résultats controversés publiés par d'autres groupes.

Voir articles [R30]

## 1.4 Spectroscopie optique de nanotubes de carbone

*Spectroscopie optique de nanotubes de carbone pour l'étude des propriétés électroniques unidimensionnelles de ce système.* Laboratoire Pierre Aigrain, Ecole Normale Supérieure, depuis 2000.

Au sein de l'équipe de Philippe Roussignol, j'ai développé la thématique consacrée aux propriétés optiques des nanotubes de carbone. Nous avons participé au développement international de ce champ d'investigation en menant des expériences pionnières d'optique non-linéaire sur des nanotubes mono-parois, puis en développant des techniques de spectroscopie fine, photoluminescence et Raman, sur des ensembles puis des nanotubes uniques. Ces études, qui ont en particulier permis de préciser la nature tout à fait originale des excitons dans un système quasi-unidimensionnel, font l'objet du mémoire qui suit.

Voir articles [R19,R21,R25,R27,R29,R31-33]



# Chapitre 2

## Publications

### 1 Articles de revue avec comité de lecture

- [R1] *Time resolved investigation of coherent acoustic mode oscillations in silver nanoparticles*  
N. Del Fatti, S. Tzortzakis, C. Voisin, C. Flytzanis and F. Vallee  
**Physica B** 263, 54 (1999).
- [R2] *Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles*  
N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallee and C. Flytzanis  
**Journ. Chem. Phys.** 110, 11484 (1999).
- [R3] *Acoustic vibration of metal films and nanoparticles*  
N. Del Fatti, C. Voisin, D. Christofilos, F. Vallee and C. Flytzanis  
**Journ. Phys. Chem. A** 104, 4321 (2000).
- [R4] *Nonequilibrium electron dynamics in noble metals*  
N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos and F. Vallee  
**Phys. Rev. B** 61, 16956 (2000).
- [R5] *Time-resolved investigation of the vibrational dynamics of metal nanoparticles*  
C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallee  
**Appl. Surf. Science** 164, 131 (2000).
- [R6] *Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles*  
C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallee, B. Prevel, E. Cottancin, J. Lerme, M. Pellarin and M. Broyer  
**Phys. Rev. Lett.** 85, 2200 (2000).
- [R7] *Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles*  
C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallee  
**Journ. Phys. Chem. B** 105, 2264 (2001).

- [R8] *Femtosecond surface plasmon resonance dynamics and electron-electron interactions in silver nanoparticles*  
C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti and F. Vallee  
**European Phys. Journ. D** 16, 139 (2001).
- [R9] *Influence of lattice contraction on the optical properties and the electron dynamics in silver clusters*  
J. Lerme, M. Pellarin, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Broyer, N. Del Fatti, F. Vallee and C. Voisin  
**European Phys. Journ. D** 17, 213 (2001).
- [R10] *Photoluminescence up-conversion in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots*  
C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Phys. Rev. Lett.** 87, 207401 (2001).
- [R11] *Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles*  
C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti and F. Vallee  
**Physica B** 316, 89 (2002).
- [R12] *Efficient acoustic-phonon broadening in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots*  
C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, A. Lemaitre, and J. M. Gérard  
**Phys. Rev. B** 65, 033313 (2002).
- [R13] *Disorder-induced photoluminescence up-conversion in InAs/GaAs quantum-dot samples*  
G. Cassabois, C. Kammerer, R. Sopracase, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**J. Appl. Phys.** 91, Communication 5489 (2002).
- [R14] *Femtosecond nonlinear optical spectroscopy of the acoustic vibration of metal nanoparticles under high pressure*  
D. Christofilos, C. Voisin, N. Del Fatti and F. Vallee  
**High Pressure Research** 22, 277 (2002).
- [R15] *Line-narrowing in single semiconductor quantum dots : Towards the control of environment effects*  
C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, F. Klopff, J. P. Reithmaier, A. Forchel, and J. M. Gérard  
**Phys. Rev. B** 66, 041306 (2002).
- [R16] *Interferometric correlation spectroscopy in single quantum dots*  
C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, M. Perrin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Appl. Phys. Lett.** 81, 2737 (2002).

- [R17] *Electron-phonon scattering in metal clusters*  
A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallee, J. Lerme, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M.P. Pileni and M. Treguer  
**Phys. Rev. Lett.** 90, 177401 (2003).
- [R18] *High pressure study of the surface plasmon resonance in Ag nanoparticles*  
D. Christofilos, S. Assimopoulos, N. Del Fatti, C. Voisin, F. Vallee, G.A. Kourouklis and S. Ves  
**High Pressure Research** 23, 23 (2003).
- [R19] *Ultrafast carrier dynamics in single wall carbon nanotubes*  
J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Capes, and O. Jost  
**Phys. Rev. Lett.** 90, 057404 (2003).
- [R20] *Acoustic phonon side-bands in the emission line of single InAs/GaAs quantum dots*  
I. Favero, G. Cassabois, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, G. Bastard, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Phys. Rev. B** 68, 233301 (2003).
- [R21] *Third-order optical nonlinearities of carbon nanotubes in the femtosecond regime*  
J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, J. Tignon, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes  
**Appl. Phys. Lett.** 85, 3572 (2004).
- [R22] *Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles*  
C. Voisin, D. Christofilos, P. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallee, J. Lerme, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin and M. Broyer  
**Phys. Rev. B** 69, 195416 (2004).
- [R23] *Giant optical anisotropy in a single InAs quantum dot in a very dilute quantum dot ensemble*  
I. Favero, G. Cassabois, A. Jankovic, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, A. Badolato, P. M. Petroff, and J. M. Gérard  
**Appl. Phys. Lett.** 86, 041904 (2005).
- [R24] *Fast exciton spin relaxation in single quantum dots*  
I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, C. Couteau, J. P. Poizat, and J. M. Gérard  
**Phys. Rev. B** 71, 233304 (2005).
- [R25] *Environmental effects on the carrier dynamics in carbon nanotubes*  
J. S. Lauret, C. Voisin, S. Berger, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Capes, and A. Filoramo  
**Phys. Rev. B** 72, 113413 (2005).



- [R26] *Unconventional motional narrowing in the optical spectrum of a semiconductor quantum dot*  
A. Berthelot, I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, and J. M. Gérard  
**Nature Physics** 2, 759 (2006).
- [R27] *Temperature dependence of exciton recombination in semiconducting single-wall carbon nanotubes*  
S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, and X. Marie  
**Nanoletters** 7, 398 (2007).
- [R28] *Temperature dependence of the zero-phonon linewidth in quantum dots : An effect of the fluctuating environment*  
I. Favero, A. Berthelot, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, R. Ferreira and J.M. Gerard  
**Phys. Rev. B** 75, 073308 (2007).
- [R29] *Excitation transfer in functionalized carbon nanotubes*  
G. Magadur, J-S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, P. Roussignol, E. Deleporte and J. Delaire  
**ChemPhysChem** 9, 1250 (2008).
- [R30] *Ultrafast electron thermalization in a magnetic layered Au/Co/Au film*  
A. Labourt-Ibarre, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, C. Flytzanis, P. Roussignol and P. Beauvillain  
**Journ. Appl. Phys.** 104, 094301 (2008)
- [R31] *Broadband Optical Spectra of Individual Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*  
M. Y. Sfeir, S. Rosenblatt, Y. Wu, H. Yan, C. Voisin, B. Chandra, R. Caldwell, Y. Shan, G. L. Carr, T. F. Heinz, J. Hone and J. Misewich  
**Phys. Rev. B** (in press)
- [R32] *Optical Properties of Carbon Nanotubes in a Composite Material : the Role of Dielectric Screening and Thermal Expansion*  
C. Voisin, F. Iglesias, S. Berger, P. Bonnet, G. Cassabois, J-S. Lauret, C. Delalande and P. Roussignol  
**Journ. Appl. Phys.** 105, 094323 (2009)
- [R33] *Excitons and high-order optical transitions in carbon nanotubes*  
S. Berciaud, C. Voisin, H. Yan, B. Chandra, R. Caldwell, Y. Shan, J. Hone and T.F. Heinz  
(submitted to PRL)

## 2 Actes de congrès avec comité de lecture

- [C1] *Vibrational dynamics of metallic nanoparticles*  
C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallee  
**Journal de Physique IV**, 10, 249 (2000).
- [C2] *Anti-Stokes photoluminescence in self-assembled InAs/GaAs quantum dots*  
C. Kammerer, G. Cassaboïs, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**phys. stat. sol. (a)** 190, 505 (2002).
- [C3] *Photoluminescence up-conversion of single InAs/GaAs quantum dots*  
G. Cassaboïs, C. Kammerer, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Physica E** 13, 105 (2002).
- [C4] *Decoherence and environment effects in single InGaAs quantum dots*  
C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, Ph. Roussignol, J. P. Reithmaier, and J. M. Gérard  
**Physica E** 17, 7 (2003).
- [C5] *Ultrafast pump-probe measurements in single wall carbon nanotubes*  
J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Capes, and O. Jost  
**Physica E** 17, 380 (2003).
- [C6] *Huang Rhys side-bands in the emission line of a single InAs quantum dot*  
I. Favero, G. Cassaboïs, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, and J. M. Gérard  
**Physica E** 21, 336 (2004).
- [C7] *Bandgap photoluminescence of semiconducting single wall carbon nanotubes*  
J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, A. Filoramo, and L. Capes  
**Physica E** 21, 1057 (2004).
- [C8] *Photocreated carrier dynamics in isolated carbon nanotubes*  
J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboïs, J. Tignon, Ph. Roussignol, C. Delalande, L. Capes, A. Filoramo, E. Valentin, and O. Jost  
**Semicond. Sci. Technol.** 19, S486 (2004).
- [C9] *Giant optical anisotropy in single InAs quantum dots*  
I. Favero, G. Cassaboïs, D. Darson, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Physica E** 26, 51 (2004).
- [C10] *Interplay between polarization anisotropy and longitudinal spin relaxation in semiconductor quantum dots*  
I. Favero, A. Berthelot, G. Cassaboïs, R. Ferreira, C. Voisin, C. Delalande,

Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Physica E** 32, 426 (2006).

### 3 Actes de congrès sans comité de lecture

- [NR1] *Anti-Stokes photoluminescence and phonon broadening in self-assembled InAs/GaAs quantum dots*  
 C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Inst. Phys. Conf. Ser.** No 170, 7, 507 (2002).
- [NR2] *Decoherence in single InAs/GaAs quantum dots*  
 C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Inst. Phys. Conf. Ser.** No 171, 5, 213 (2003).
- [NR3] *Ultrafast spectroscopy in single wall carbon nanotubes*  
 J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Capes, and O. Jost  
 Proceedings of the ICPS (2002).
- [NR4] *Beyond the artificial atom model : acoustic phonon broadening in single semiconductor quantum dots*  
 I. Favero, G. Cassabois, C. Kammerer, R. Ferreira, C. Voisin, C. Delalande, G. Bastard, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard  
**Proceedings of the 12th International Symposium, Nanostructures : Physics and Technology, NANO2004**, p. 240, edited by Ioffe Physico-Technical Institute (2004).

### 4 Thèse

- *Étude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques*  
 Thèse de doctorat de l'Université Paris XI (2001).

## Deuxième partie

Mémoire :

*Propriétés optiques des nanotubes  
de carbone*



# Les nanotubes de carbone monoparoi

Dès leur découverte en 1991 [1], les nanotubes de carbone ont attiré l'attention des physiciens car ils constituent un des très rares prototypes “naturels” (et peu onéreux) de système quasi-unidimensionnel. En effet, dans leur version monoparoi, les nanotubes de carbone sont composés d'un simple feuillet d'atomes de carbone enroulé sur lui-même qui peut présenter un rapport d'aspect allant jusqu'à  $10^7$ . Qui plus est, formés à partir d'un semi-métal (le graphène), les nanotubes de carbone montrent une grande variabilité de leur caractéristiques suivant leur géométrie, certains tubes étant métalliques tandis que d'autres sont semi-conducteurs avec une bande interdite directe dans le proche infra-rouge [2]. Très rapidement, des études ont montré combien les propriétés de transport des nanotubes sont originales et fortement affectées par leur caractère unidimensionnel [3, 4] et les nanotubes ont rapidement prouvé leur intérêt dans divers dispositifs électroniques [5, 6]. D'autres propriétés remarquables des nanotubes ont également été exploitées rapidement, allant jusqu'au stade des applications industrielles. On peut citer les propriétés mécaniques liées au module d'Young remarquable des nanotubes associé à une très faible masse volumique, qui sont exploitées pour le renfort mécanique de matériaux [7] ou encore les propriétés d'émission par effet de champ, là encore dues au très grand rapport d'aspect, qui sont exploitées dans des prototypes d'écran plat de nouvelle génération [8] ou pour des émetteurs d'électrons à cathode froide destinés à l'amplification d'ondes hyperfréquences [9].

L'étude des propriétés optiques des nanotubes a pris son essor avec la spectroscopie d'absorption, surtout utilisée comme outil complémentaire de diagnostic structural [10], et la spectroscopie Raman qui a permis de grandes avancées dans l'exploration des propriétés vibrationnelles et des résonances électroniques [11]. Les propriétés de luminescence des nanotubes, en revanche, n'ont été explorées que beaucoup plus récemment c'est-à-dire au cours des huit dernières années. Il s'avère en effet qu'elles sont très sensibles aux effets de l'environnement -ce qui se conçoit aisément pour un objet composé uniquement d'atomes de surface- au point que l'interaction entre deux nanotubes de nature différente ou avec un substrat peut conduire à l'extinction complète de la luminescence du nanotube [12].

Progressivement, il est apparu qu'un traitement préalable des échantillons destiné à isoler les nanotubes est nécessaire avant d'entreprendre des études optiques plus poussées [13]. Une fois ce verrou technologique levé, il s'est avéré que les propriétés optiques des nanotubes sont très riches et porteuses d'une physique nouvelle liée, une fois encore, au caractère unidimensionnel de l'objet : les interactions coulombiennes sont très peu écrantées à une dimension et conduisent à la formation d'excitons dont l'énergie de liaison est de l'ordre de 30% du gap [14]. Cet effet considérable, au moins un ordre de grandeur plus fort que pour les semi-conducteurs classiques, oblige à reconsidérer leur description puisqu'ils ne peuvent plus être traités comme une correction par rapport au problème à électrons indépendants [15].

Au cours de mes recherches, qui comprennent l'encadrement de trois thèses sur ce sujet, je me suis intéressé aux divers aspects de la photo-physique des nanotubes. Je me suis en particulier attaché à préciser la description des excitations électroniques en terme d'excitons en utilisant des techniques variées comme les spectroscopies de photoluminescence, Raman et Rayleigh, à la fois sur des ensembles de tubes ou sur molécule unique [16, 17]. Par ailleurs, les spectroscopies résolues en temps, de photoluminescence ou pompe-sonde femtoseconde, nous ont permis de préciser la dynamique des excitations optiques [18–20]. Nous nous sommes également intéressés à l'exploration d'aspects plus appliqués comme la possibilité d'utiliser les nanotubes comme matériaux pour l'optique nonlinéaire (en particulier les absorbants saturables pour les lasers impulsionnels) [21], pour de nouvelles générations de cellules photovoltaïques avec les nanotubes greffés avec divers chromophores et les phénomènes de transfert d'énergie [22, 23] ou encore pour le renfort mécanique en examinant par diverses techniques de spectroscopie optique comment se réalise le transfert de contrainte entre la matrice hôte et les nanotubes [24].

## 1 Synthèse et échantillons

Les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone sont nombreuses [25]. Au cours de mes recherches, je me suis employé à varier autant que possible les sources de nanotubes utilisées afin de dégager leurs propriétés intrinsèques. Néanmoins, comme on le verra par la suite, il s'avère que l'environnement des nanotubes (qui résulte pour une part de leur méthode de synthèse) joue un rôle essentiel dans leurs propriétés optiques. Je décrirais ici brièvement les méthodes de synthèse employées par les collaborateurs qui nous ont fourni des échantillons tout au long de cette étude.

## 1.1 Synthèse

On distingue deux grandes familles de synthèse des nanotubes : la voie physique ou haute température (ablation laser et arc électrique) et la voie chimique ou basse température (type CVD ou *Chemical Vapor Deposition*). Si les premiers échantillons dont nous avons disposé ont été obtenus par la première méthode, il s'est rapidement avéré que seule les synthèses de type CVD produisent aisément des nanotubes de diamètre suffisamment petits ( $< 9 \text{ \AA}$ ) pour être aisément étudiés par voie optique. En effet, le gap des nanotubes semi-conducteurs étant globalement inversement proportionnel à leur diamètre et les détecteurs bas bruit étant basés sur une technologie au Silicium (de gap 1.12 eV), seuls les plus petits d'entre eux sont facilement utilisables pour les applications optiques. Il est à noter que toutes ces méthodes produisent des mélanges d'un grand nombre de chiralités, les nanotubes semi-conducteurs représentant statistiquement les 2/3 d'entre eux.

### 1.1.1 Voie physique

- Arc électrique : C'est la méthode historique, qui a permis à Iijima et al. [1] d'observer les premiers nanotubes. Un arc électrique sous courant continu de l'ordre de 100 A est produit entre deux électrodes de carbone dans une atmosphère inerte. La présence de catalyseurs de type métaux de transition est nécessaire pour initier la croissance des nanotubes. On récupère les nanotubes dans le dépôt qui se forme sur la cathode. Après diverses étapes de purification qui permettent d'éliminer catalyseur, carbone amorphe et fullerènes qui sont coproduits par cette méthode, on obtient une poudre de nanotubes agglomérés en fagots [26]. Nous avons peu étudié ce type de tubes.
- Ablation laser : Cette méthode consiste à focaliser un laser (typiquement un laser Nd-YAG nanoseconde) sur une cible de graphite dopée par différents catalyseurs de type métaux de transition. Un flux de gaz porteur inerte (par exemple de l'argon) collecte la suie produite et régule la croissance des nanotubes. En variant les différents paramètres de croissance, on contrôle plus ou moins le taux de nanotubes monoparoie et leur diamètre. Nous avons utilisés des nanotubes obtenus par cette technique dans le cadre du projet européen SATURN, en collaboration avec l'Université de Dresde (équipe de O. Jost) [27]. Ces tubes présentent un diamètre typique de 1.1 nm et une dispersion en taille de l'ordre de 20%. Pour les tubes semi-conducteurs, le gap se situe donc dans le proche infra-rouge autour de 0.8 eV. Nous les avons utilisés pour des mesures d'ensembles en absorption et luminescence ainsi que pour des mesures de dynamique ultra-rapide des excitations électroniques.



### 1.1.2 Voie chimique

- Tubes HiPCO : Cette méthode de croissance en phase vapeur (CVD) utilise la décomposition d'un pentacarbonyle de fer sous haute pression de monoxyde de carbone (d'où son nom). Les nanoparticules de métal ainsi formés servent de catalyseur pour la réaction de Boudouard (décomposition du monoxyde de carbone en carbone et dioxyde de carbone) et dirigent la croissance des nanotubes. Elle a été proposée en 1999 par le groupe de R.E. Smalley de Rice University (États Unis) [28]. Cette méthode produit une distribution de diamètre très large avec, et c'est son intérêt, une queue non négligeable du côté des faibles diamètres. Une étape de purification est nécessaire pour éliminer les particules de catalyseur (30% en masse du produit de réaction). Ces nanotubes sont achetés auprès de la compagnie Carbon Nanotechnologies Inc. (États-Unis) sous forme brute ou purifiée.
- Tubes CoMoCat (pour Cobalt Molybdène Catalyst) : Cette méthode, proposée par l'équipe de D. Resasco (University of Oklahoma) [29], est basée sur la décomposition de monoxyde de carbone sur des nanoparticules de cobalt formées in situ sur un carbure de molybdène. La grande nouveauté de ce type de synthèse est qu'elle présente une certaine sélectivité et favorise les tubes de chiralité (7,5) et (6,5). Néanmoins, cette sélectivité n'est que partielle, et ces deux familles de tubes co-existent avec une large distribution en diamètres.
- HFCVD (Hot Filament CVD) Cette méthode a été développée par l'équipe d'A.-M. Bonnot à l'Institut Néel (Grenoble). Le principe de la méthode est la décomposition du méthane en espèces réactives par le filament chaud ; les nanotubes croissent à partir de nanoparticules de catalyseur (Co, Ni, Fe) préalablement déposées sur le substrat tandis que la présence hydrogène permet d'éliminer les dépôts graphitiques qui se forment simultanément [30]. Cette méthode permet de disposer de nanotubes de faible diamètre, en faible densité surfacique. Lorsque le catalyseur est déposé sur une grille de microscope électronique, on peut observer des nanotubes individualisés, suspendus de part et d'autre des trous (diamètre 2  $\mu\text{m}$ , ce qui présente un grand intérêt pour les études optiques (cf. 5). Ces échantillons ont été développés dans le cadre d'un contrat ANR "nanotube suspendu".

## 1.2 Post-traitement : échantillons pour l'optique

En dehors de la méthode HFCVD qui produit des échantillons directement utilisables dans le dispositif de micro-spectroscopie (cf. 5), tous les autres échantillons subissent un post-traitement avant de pouvoir être étudiés par des techniques optiques. La raison principale en est que les propriétés optiques des nanotubes sont très fortement altérées par leur interaction avec leur environnement et qu'il faut tenter de les isoler à l'échelle moléculaire par des méthodes physico-chimiques

pour accéder à leur propriétés intrinsèques. Notons que l'étude des mécanismes de ces interactions avec l'environnement est un sujet de recherche fort important qui représente une part significative des travaux présentés dans ce mémoire. Le matériau brut issu des fours de synthèse est un mélange de nanotubes de toutes chiralités, généralement agrégés en fagots, de particules de catalyseur et de carbone amorphe. La méthode la plus répandue pour extraire les tubes consiste en un traitement par acide nitrique et sulfurique [31] pour éliminer les catalyseurs métalliques puis par peroxyde d'hydrogène pour éliminer les espèces carbonées autres que les nanotubes. La structure physique des nanotubes est préservée par ce traitement, mais il induit un nombre conséquent de défauts, typiquement des groupement carboxyliques greffés sur environ 1% des atomes de la paroi des nanotubes [32].

A ce stade les nanotubes sont toujours agrégés en fagots. On peut les séparer en appliquant une agitation par ultra-sons dans un solvant apolaire ayant une forte affinité pour les systèmes carbonés  $sp^2$ , le meilleur d'entre eux étant le NMP (N-méthyl pyrrolidone) [33]. Il semblerait cependant que les tubes purifiés (et qui présentent donc des groupement carboxyliques sur leurs parois) se solubilisent nettement moins bien dans le NMP.

Une autre technique, qui permet d'aller plus loin dans la séparation des tubes est l'utilisation de surfactants dans des solutions aqueuses [13]. L'application d'ultra-sons est là-aussi nécessaire pour briser les fagots et pour aider à la formation de micelles autour des nanotubes. On obtient alors des objets tels que ceux représentés sur la Fig. I.1. Les tubes uniques se distinguent des fagots par leur densité. Il a été proposé de les séparer par ultra-centrifugation [13]. On obtient alors des suspensions fortement enrichies en nanotubes uniques. Néanmoins, nous avons montré que la proportion de tubes uniques ne dépasse pas 10% [19]. Pour des raisons de transparence dans le proche infra-rouge, ces suspensions sont parfois réalisées avec de l'eau lourde.

Certaines études optiques ont été menées directement sur ces suspensions. Néanmoins, pour de nombreuses applications il est souhaitable de disposer de matériaux à l'état solide. Un simple dépôt d'une goutte de suspension sur un substrat conduit à diminution brutale du signal de luminescence au cours de l'évaporation du solvant (cf. Fig.I.2), qui est vraisemblablement dû à une coalescence des micelles au delà d'une certaine concentration critique et qui conduit à la reformation de fagots. Diverses méthodes ont été développées pour pallier cet effet. L'incorporation de divers polymères tels le PMMA (Polyméthylmethacrylate) ou le PVP (polyvinylpyrrolidone) a conduit à des résultats mitigés, la qualité optique des échantillons dépendant ultimement du degré d'hydratation des échantillons [34–36]. Nous avons développé une méthode originale qui consiste à incorporer de la gélatine (collagène d'origine animale) dans une suspension de nanotubes (environ 10mg/ml) à 70°C. Ce mélange se solidifie lors de son refroidissement à température ambiante. Ces gels présentent une efficacité de lumi-

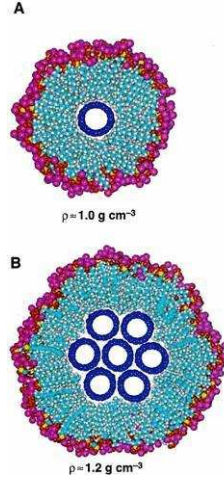


FIG. I.1 – Simulation numérique de la structure micellaire d'une suspension de nanotubes dans SDS-H<sub>2</sub>O. La différence de densité entre les tubes uniques et les fagots permet de les séparer par ultra-centrifugation. D'après O'Connell et al. [13]

nescence très proche de celle de la suspension de départ. Ceci s'explique par le fait que ce milieu, même solidifié, reste très hydraté et permet donc de préserver la structure micellaire qui protège les nanotubes. Ces échantillons peuvent être refroidis sous vide jusqu'à des températures cryogéniques (4 K) et subir plusieurs cycles en température sans dommage.

## 2 Structure électronique

### 2.1 Structure géométrique des nanotubes monoparoi

Un nanotube de carbone monoparoi peut être vu comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même (cf. Fig.I.3). Dans un échantillon, le diamètre des nanotubes est typiquement de l'ordre de 1 nm et la longueur peut atteindre jusqu'à *cm*. Plus typiquement, elle est de l'ordre du  $\mu m$ . Les nanotubes ont donc un caractère unidimensionnel très marqué avec un rapport d'aspect supérieur à 1000. Sa structure est définie de manière univoque par deux indices chiraux, habituellement dénotés  $(n, m)$  qui représentent les coordonnées, dans la base du graphène hexagonal, du vecteur qui joint les deux atomes de carbone ramenés à une même position lors de l'opération de repliement de la feuille de graphène. Ce vecteur, appelé vecteur chiral  $\vec{C}_h$ , représente la circonférence du nanotube.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

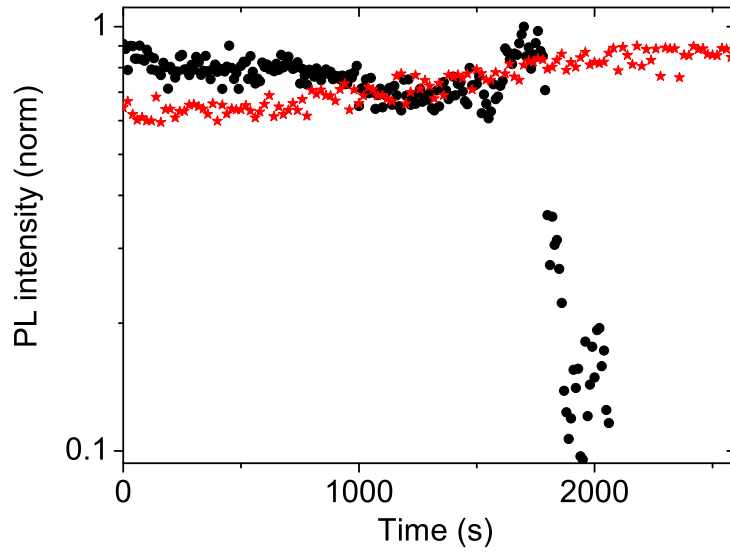


FIG. I.2 – Évolution temporelle du signal de photoluminescence (échelle logarithmique) après dépôt sur un substrat en quartz d'une goutte de suspension de nanotubes HipCo en micelles de SDS dans H<sub>2</sub>O (points). Même mesure pour une goutte de suspension préalablement enrichie en gélatine (étoile). L'augmentation transitoire de signal pour sur la courbe noire est vraisemblablement due à un effet de lentille lors de l'évaporation du solvant qui modifie transitoirement l'efficacité de collection du dispositif.

Le diamètre du tube est donné par :

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

où  $a_0 = \sqrt{3}a_{C-C} = 0.246$  nm est la longueur des vecteurs de base du réseau hexagonal, et l'angle chiral, défini comme l'angle entre la direction zig-zag et le vecteur chiral (cf. Fig.I.3), est donné par :

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

Du fait de la symétrie d'ordre 6 du graphène, on peut choisir  $\theta$  entre 0 et 60°, c'est-à-dire se limiter à  $n \geq 0$  et  $m \geq 0$ . Par ailleurs, les tubes tels que  $30 < \theta \leq 60$  correspondent à des tubes tels que  $0 \leq \theta < 30$  pour lesquels les indices (n,m) auraient été inversés. Ces tubes sont image l'un de l'autre par réflexion par rapport à un plan. Si ces deux tubes sont différents, on parle de tubes chiraux ; c'est le cas de tous les tubes autres que zig-zag ( $n, 0$ ) ( $\theta = 0$ ) et armchair ( $n, n$ ) ( $\theta = 30$ ). Notons cependant qu'avec les méthodes de synthèse actuelles, on ne produit que des mélanges racémiques de tubes chiraux.

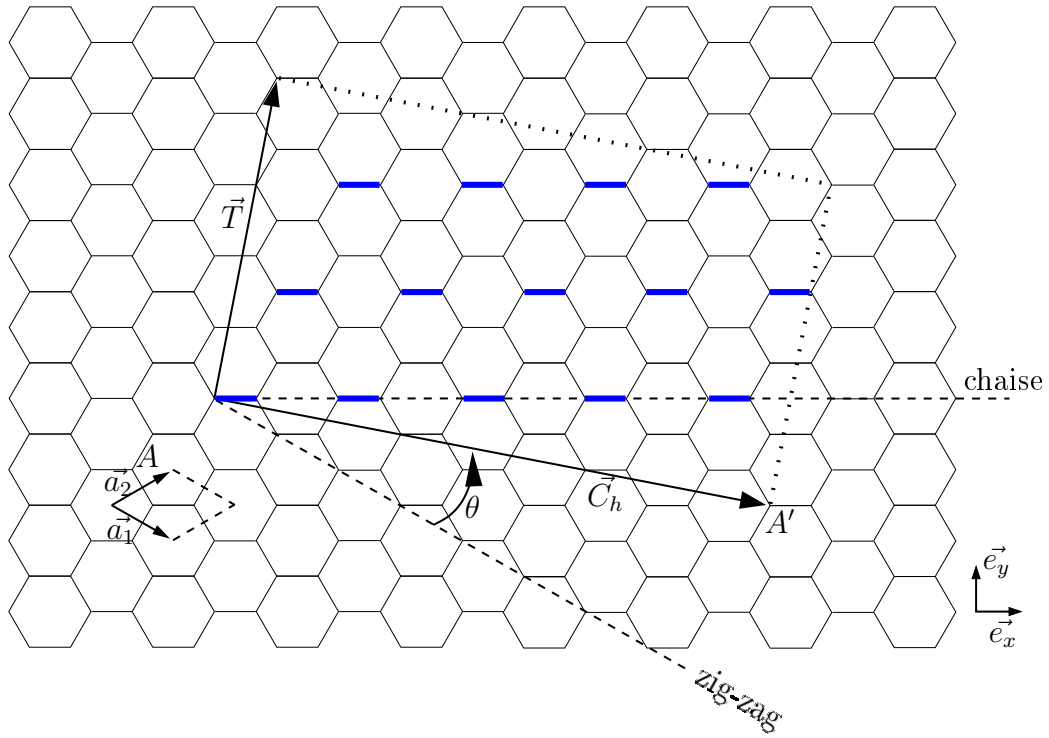


FIG. I.3 – Construction d'un nanotube monoparoi (6,3) à partir d'une feuille de graphène. A et A' représentent un seul et même atome dans le nanotube, une fois la feuille repliée. On notera le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  et ses coordonnées dans la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  qui constituent les indices chiraux du nanotube. Le vecteur de translation  $\vec{T}$  définit la cellule élémentaire du nanotube. On notera enfin les directions de symétrie particulière qui, lorsqu'elles coïncident avec le vecteur chiral définissent les nanotubes zig-zag et chaise (armchair).

Le vecteur translation  $\vec{T}$ , plus petit vecteur du réseau du graphène orthogonal à  $\vec{C}_h$  a pour coordonnées :

$$\begin{aligned} t_1 &= -\frac{2m+n}{P} \\ t_2 &= \frac{2n+m}{P} \end{aligned}$$

où  $P$  est le PGCD de  $2m+n$  et  $2n+m$ .

La cellule élémentaire du nanotube est donc une surface cylindrique qui contient  $N$  hexagones, donc  $2N$  atomes de carbone avec :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \wedge \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{P}$$

Les tubes achiraux présentent la cellule élémentaire la plus petite avec  $N = 2n$ . A titre d'exemple pour les tubes chiraux, on trouve  $N = 42$  pour le tube (6,3) représenté sur la Fig. I.3

## 2.2 Propriétés électroniques du graphène

Les propriétés électroniques des nanotubes découlent directement de celles de leur matériau constitutif : le graphène. Celui-ci est un semi-métal, c'est-à-dire un semi-conducteur à gap nul (cf. Fig.I.4). Une de ses propriétés remarquables est la forme conique de la relation de dispersion au voisinage des points  $K$  et  $K'$  de la zone de Brillouin, également appelés points de Dirac puisqu'un électron en bas de bande se comporte formellement comme une particule de masse nulle obéissant à l'équation éponyme.

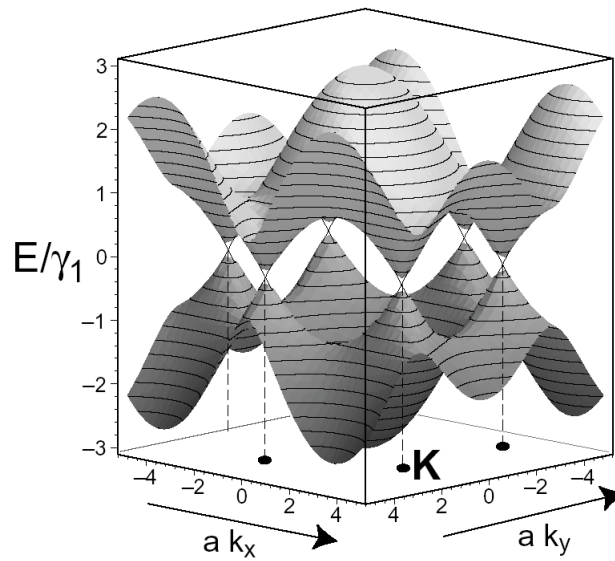


FIG. I.4 – Relation de dispersion dans la première zone de Brillouin (PZB) pour une feuille de graphène. On notera le gap nul et la forme conique de la dispersion au voisinage des points  $K$  et  $K'$ .

## 2.3 Zone de Brillouin et modèle “zone-folding”

Le caractère quasi-unidimensionnel des tubes se traduit par le fait que le vecteur d'onde garde un caractère quasi-continu le long de l'axe du tube

tandis qu'il apparaît une quantification supplémentaire dans la direction de la circonférence. En première approximation, la structure de bandes d'un nanotube se déduit donc de celle du graphène en prenant des sections de cette dernière par des plans définis par  $K_{\perp} = \frac{2\mu}{d_t}$  parallèles à l'axe de translation (dans le réseau réciproque) et espacés de  $2/d_t$  par la condition de quantification imposée par la périodicité de la fonction d'onde sur la circonférence du tube.  $\mu$  est un nombre entier qui varie de 1 à  $N$ . C'est la description dite de "repliement de bandes" ou "zone-folding" en anglais. Une conséquence directe et fondamentale est que le nanotube présente un caractère métallique à chaque fois qu'un de ces plans intercepte les points  $K$  ou  $K'$  tandis qu'il est semi-conducteur dans les autres cas. On montre que la condition nécessaire et suffisante pour que le nanotube soit métallique s'écrit [2] :

$$n - m = 0 \pmod{3}$$

Statistiquement, un tiers seulement des nanotubes sont métalliques. C'est ce que l'on retrouve expérimentalement sur la plupart des échantillons.

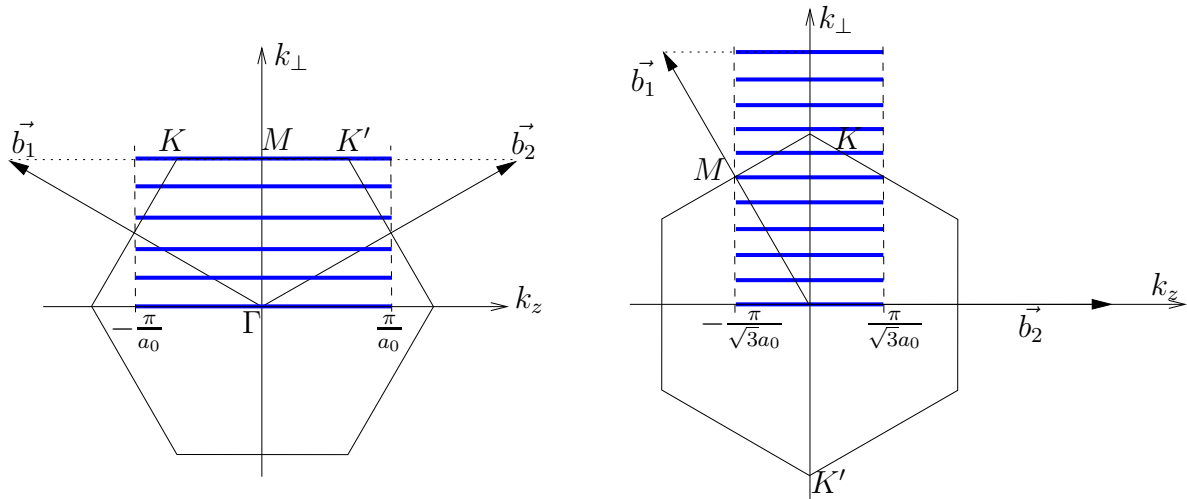


FIG. I.5 – Premières zones de Brillouin d'un nanotube armchair (5,5) (à gauche) et d'un nanotube zig-zag (10,0) (à droite), superposés à celle du graphène. On a autant de segments équivalents dans le cadran  $k_{\perp} < 0$ . On notera que tous les tubes armchair sont métalliques.

Les calculs quantitatifs de structure de bande sont habituellement menés en partant d'une structure de bande de graphène obtenue par la méthode des liaisons fortes. Quand on se limite aux plus proches voisins, le seul paramètre de ce modèle est l'énergie d'interaction  $t_0 \simeq 3$  eV entre plus proches voisins [2]. Chaque segment de la PZB (repéré par un indice  $\mu$ ) donne naissance à une paire bande de valence/bande de conduction, symétrique par rapport au niveau de Fermi. Cet

indice  $\mu$  qui traduit le fait que la phase de la fonction d'onde varie d'un multiple de  $2\pi$  le long de la circonférence, est un quasi-moment angulaire. Suivant la géométrie propre à chaque chiralité, certaines de ces bandes sont dégénérées. On a en particulier pour tous les tubes la relation  $E_{-\mu}(-k_z) = E_{\mu}(k_z)$  dite dégénérescence inter-vallée qui traduit la dégénérescence des bandes issues de coupes au voisinage des points  $K$  ou  $K'$  (Fig. I.6). L'étude complète des symétries spatiales de chaque classe de chiralité et les lois de conservation qui en résultent peuvent être trouvées dans la Réf. [11].

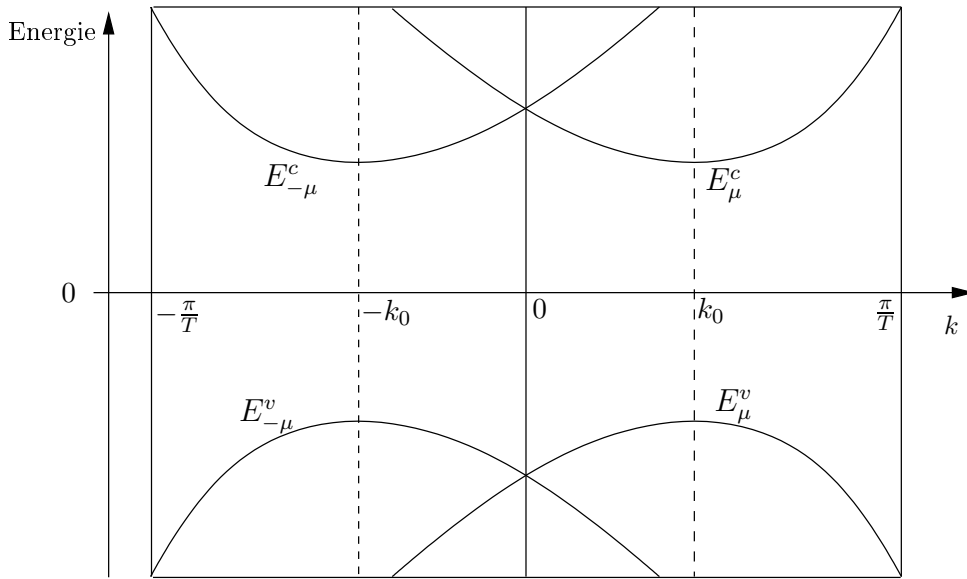


FIG. I.6 – Illustration de la dégénérescence intervallée : Allure de la relation de dispersion pour les bandes  $E_{\mu}^{c,v}$  et  $E_{-\mu}^{c,v}$  pour un nanotube chiral (d'après [49]).

**Approximation linéaire** Pour les tubes de grand diamètre et pour les segments de la PZB les plus proches des points  $K$  et  $K'$ , on peut faire l'approximation que les coupes dans la structure de bandes du graphène se font dans un domaine où la dispersion est essentiellement conique. Il en résulte une expression simplifiée pour les énergies de bas de bandes (et donc le gap des nanotubes, puisque bandes de valence et de conduction sont symétriques) :

$$E_{ii} = \frac{2ia_0t_0}{\sqrt{3}d_t}$$

où  $i$  prend les valeurs 1,2,4,5,7,... pour les nanotubes semi-conducteurs et est un multiple de 3 pour les tubes métalliques. On en déduit les résultats importants suivants :



- le gap des nanotubes de carbone semi-conducteurs est inversement proportionnel à leur diamètre
- l'ordre de grandeur de ce gap est de 1 eV pour un tube de 1 nm de diamètre. Pour les nanotubes usuels, ce gap est donc dans le proche infra-rouge.
- à diamètre égal, les bandes d'énergie les plus basses des nanotubes métalliques sont à une énergie environ trois fois plus importante que celles des tubes semi-conducteurs.

Enfin, on notera que les bandes paraboliques unidimensionnelles qui résultent de ce modèle conduisent à une densité d'état en  $1/\sqrt{(E - E_i)}$  avec une singularité intégrable dite de van Hove en bas de bande (Fig. I.7). Ces singularités peuvent être dégénérées en particulier du fait de la symétrie inter-vallée.

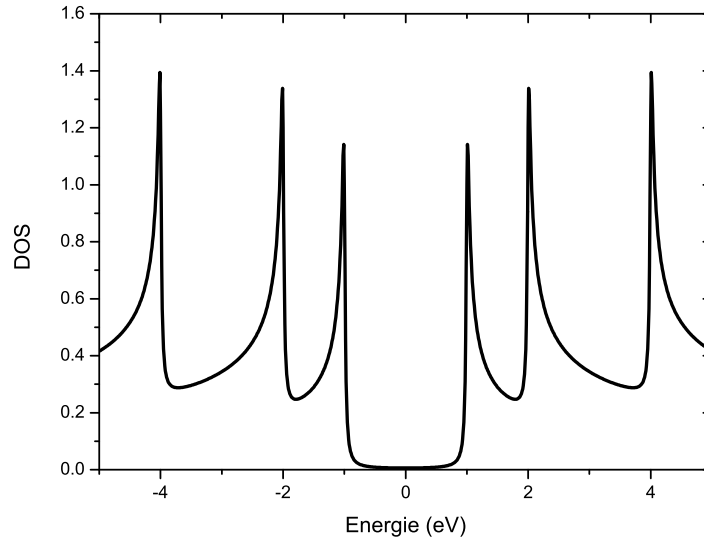


FIG. I.7 – Exemple de schéma de densité d'états pour un nanotube semi-conducteur pour un élargissement de 20 meV. On notera la symétrie des singularités par rapport au niveau de Fermi. Ces singularités sont en général dégénérées.

### Effets de la déformation trigonale (*“trigonal warping”* en anglais)

Dès qu'on s'écarte des points  $K$  et  $K'$ , c'est-à-dire que l'on considère des bandes d'indice élevé ou des nanotubes de faible diamètre, l'approximation linéaire n'est plus suffisante et la symétrie hexagonale du graphène se fait sentir. Cela se traduit par le fait que le gradient d'énergie est plus fort dans les directions  $\overrightarrow{KT}$  que dans les directions  $\overrightarrow{KK'}$ . Ainsi la position des bandes d'énergie dépend non seulement du diamètre du tube mais aussi de son angle chiral. Plus précisément, on montre que la projection de  $\vec{K}_\perp$  (qui détermine la position des coupes) sur la direction de plus fort gradient  $\overrightarrow{KT}$  est donnée par :

$$\vec{\Gamma K} \cdot \frac{\vec{K}_\perp}{K_\perp} = \frac{2}{3d_t}(2n + m)$$

Ainsi, au voisinage d'un diamètre de tube donné, la variation de la position énergétique des bandes en fonction de l'angle chiral fait apparaître des familles de chiralités caractérisées par le paramètre  $2n + m$ , bien visible sur les diagrammes de Kataura (cf. Fig.I.8). Ces branches sont parfois dénommées branches “*laola*” dans la littérature. Elles apparaissent en particulier très nettement sur les graphes du type  $E_{22} = f(E_{11})$  et ont permis l'identification précise des indices (n,m) de nanotubes par diverses techniques de spectroscopie optique, sans avoir besoin d'une grande précision dans le calcul numérique des positions des niveaux d'énergie.

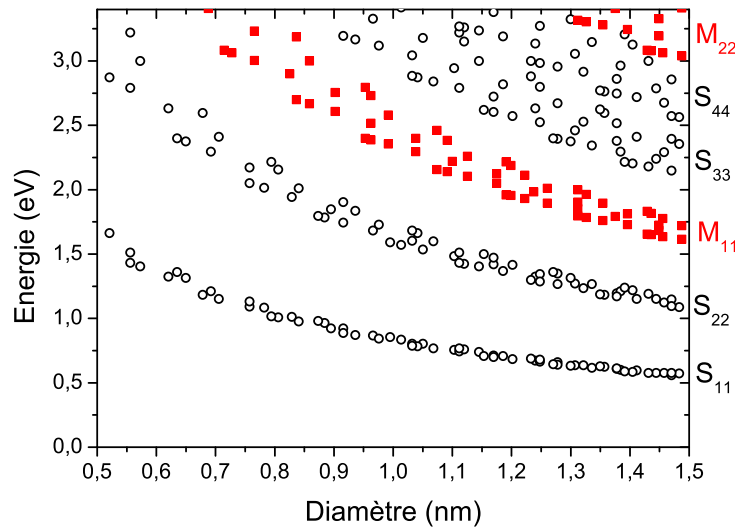


FIG. I.8 – Calcul, par la méthode du repliement de bandes, des écarts d'énergie entre paires de bandes (symétriques par rapport au niveau de Fermi) en fonction du diamètre des tubes.  $S_{ii}$  (resp.  $M_{ii}$ ) désigne les écarts d'énergie dans les nanotubes semi-conducteurs (resp. métalliques). L'écart des points à la courbe  $E = A/d_t$  est dû à l'effet de déformation trigonale. Cet effet s'accroît pour les faibles diamètres et les indices de bandes élevés. On notera par ailleurs la position des bandes de tubes métalliques entre les paires de bandes d'ordre 2 et 3 des tubes semi-conducteurs.

**Effets de la courbure** Tous les calculs présentés ci-dessus sont basés sur la connaissance de la structure de bandes du graphène. Seules des conditions

de quantification supplémentaires sont introduites dans la description “zone folding”. Cependant, pour les plus faibles diamètres, le rayon de courbure devient comparable à la distance carbone-carbone et il apparaît une déformation des orbitales atomiques : la structure de bandes du graphène ne peut plus être utilisée comme base de description. Ces effets sont particulièrement notables pour les nanotubes métalliques puisqu’ils conduisent à l’ouverture d’un “mini-gap” (de l’ordre de 20 meV pour un tube de 1 nm de diamètre), sauf pour les tubes de symétrie armchair qui restent métalliques. Par ailleurs, aux très faibles diamètres (inférieurs à 0,5 nm), il apparaît une hybridation notable des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  aux effets drastiques. Par exemple, la règle prédisant le caractère semi-conducteur ou métallique d’un nanotube devient caduque [37]. Des tels tubes sont observables expérimentalement dans des structures de zéolite [38]. Les chiralités (3,3), (4,2) et (5,0) ont été observées et présentent toutes un caractère métallique, déduit de mesures optiques [38] et de transport [39].

## 2.4 Propriétés optiques : règles de sélection

Les transitions dipolaires électriques imposent des règles de sélection que nous allons détailler. Tout d’abord, l’impulsion du photon étant négligeable à l’échelle de la PZB, les transitions sont verticales, c’est-à-dire à vecteur d’onde  $k_z$  constant. Par ailleurs, on montre que le pseudo nombre quantique  $\mu$  est conservé lorsque le champ électrique est polarisé parallèlement à l’axe du tube tandis qu’on a  $\Delta\mu = \pm 1$  pour une polarisation perpendiculaire à l’axe du tube [40]. Ces règles de sélection sont strictes pour les tubes zig-zag tandis que des processus umklapp sont autorisés pour les autres chiralités, avec cependant, une force d’oscillateur négligeable.

Enfin, une conséquence importante du grand rapport d’aspect des tubes est le très fort effet de dépolarisation pour un champ électrique perpendiculaire à l’axe. Le champ interne est alors presque complètement écranté par le dipôle induit sur la paroi, alors que cet effet est négligeable pour un champ polarisé le long de l’axe du tube [41]. En pratique, les transitions correspondant à une polarisation perpendiculaire sont entre un et deux ordres de grandeur plus faibles que celles correspondant à une polarisation parallèle. Elles ont néanmoins pu être observées sur des expériences d’excitation de microphotoluminescence sur tube unique [42].

La probabilité d’absorption, pour une transition autorisée, est proportionnelle à la densité d’états jointe entre les deux bandes. Celle-ci est dominée par les singularités de van Hove décrites plus haut. On s’attend donc à des pics d’absorption correspondant aux écarts d’énergie entre bas de bandes de même indice  $\mu$ .

## 2.5 Interactions coulombiennes : les excitons

Les bandes d'énergie calculées dans les sections précédentes correspondent à des niveaux à un électron c'est-à-dire calculées pour un électron seul évoluant dans potentiel effectif dû aux ions et aux autres électrons. On néglige tous les effets de corrélation qui peuvent exister entre ces électrons. Ces effets sont cependant particulièrement forts dans un système quasi-unidimensionnel. On peut s'en convaincre en réalisant que dans un modèle strictement 1D il n'y a pas d'écrantage possible par réorganisation spatiale des charges. On peut donc s'attendre en particulier à de très fortes corrélations électron-trou (excitons). On notera aussi que l'atome d'hydrogène strictement 1D n'admet pas de niveau fondamental stable, ce qui laisse présager une phénoménologie très particulière pour les excitons 1D. En raison de l'extension latérale finie, les effets seront moins dramatiques dans les nanotubes, mais seront néanmoins d'une ampleur considérable comparativement aux cas 3D ou 2D.

**Principes du calcul** Plusieurs démonstrations expérimentales de l'existence de paires électron-trou corrélées (excitons) dans les nanotubes de carbone ont été apportées par des techniques d'optique non linéaire (PLE à deux photons) et il a été estimé que l'énergie de liaison est de l'ordre de 30% du gap, confirmant le caractère prépondérant des corrélations coulombiennes dans ce système quasi unidimensionnel [14,43]. De nombreux travaux théoriques ont abordé ce problème, rendu complexe par le fait que les corrélations, qui sont habituellement de faibles corrections à l'hamiltonien à une particule, se trouvent être dans ce cas du même ordre de grandeur [15,44–46]. Deux effets principaux ressortent de ces études :

- Un effet de corrélations à  $N$  électrons (*self-energy*) conduisant à une augmentation du gap effectif
- Un effet d'interaction coulombienne directe entre l'électron et le trou qui conduit à une série de niveaux hydrogénoïdes

Il se trouve que ces deux effets sont du même ordre de grandeur, si bien que l'énergie du niveau fondamental de l'exciton est très proche de l'énergie de gap calculée avec la méthode décrite dans les paragraphes précédents. Comme par ailleurs, les densités d'états de type van Hove conduisent à des résonances optiques très piquées, on comprend pourquoi les effets excitoniques, bien que prépondérants, n'ont été démontrés que tardivement dans les nanotubes (2005) [14].

Une des difficultés principales de ces calculs concerne le problème de l'écrantage diélectrique ou, autrement dit, de la constante diélectrique qui intervient dans le calcul des énergies coulombiennes. D'un point de vue strictement intrinsèque, il s'agit de prendre en compte toutes les transitions électroniques susceptibles d'intervenir dans le calcul de la constante diélectrique à la fréquence correspondant à l'énergie de liaison de l'exciton [47], ce qui constitue un problème auto-cohérent. Par ailleurs, la fonction d'onde de l'exciton ayant une extension

spatiale comparable au diamètre du nanotube, l'environnement va jouer un rôle important dans l'écrantage et on est amené à considérer une constante diélectrique effective qui représente ces diverses contributions. De tels effets sont bien mis en évidence par les études de photoluminescence (cf. 3).

Indépendamment de ces problèmes, certaines études ont pu mettre en avant d'intéressantes lois d'échelles qui relient entre eux les paramètres tels que énergie de liaison, énergie d'échange ou diamètre de l'exciton et proposent une dépendance de ces paramètres en une loi de puissance de la constante diélectrique, quelle que soit la valeur ou l'origine de cette dernière [48].

**Symétrie des états** Chaque bande d'énergie calculée par la méthode des liaisons fortes est susceptible de donner naissance à une série de niveau excitoniques. On supposera que l'écart entre ces bandes est suffisamment grand pour que les états excitoniques puissent se construire à partir des seuls états appartenant à la paire de singularités de van Hove considérée [44]. Chaque état excitonique peut donc s'écrire comme le produit d'une fonction enveloppe de type hydrogénoïde, représentant l'extension spatiale de la paire électron-trou, par une partie "atomique", somme des fonctions d'onde des états de valence et de conduction de cette singularité de van Hove contribuant à l'état excitonique considéré. Cependant, du fait des dégénérescence systématiques ou accidentelles de ces singularités, les états excitoniques résultent du mélange d'états de diverses symétries dont découlent les règles de sélections optiques excitoniques. La symétrie de chaque état excitonique s'obtient comme produit des représentations irréductibles des symétries de chaque état de Bloch à partir desquels il est formé et de celle de la fonction enveloppe. Par ailleurs, la conservation du vecteur d'onde impose que seuls les états tels que  $K \simeq 0$  peuvent se coupler à la lumière, où  $\vec{K}$  est le vecteur d'onde du centre de masse de l'exciton.

Examinons plus en détails le cas de la dégénérescence inter-vallée (cf. 2.3) qui concerne tous les nanotubes [49]. Pour une transition  $E_{\mu\mu}$  donnée, les états excitoniques peuvent se construire à partir des 4 bandes  $E_\mu^c, E_{-\mu}^c, E_\mu^v, E_{-\mu}^v$ . Il en résulte 4 états excitoniques :

- deux d'entre eux, notés  $|\psi_{ex}^1\rangle$  et  $|\psi_{ex}^2\rangle$  ont un pseudo moment angulaire total nul et sont respectivement pair et impair (symétrie d'inversion). La bande excitonique associée a son minimum en  $K = 0$ . Par ailleurs, du fait de l'interaction d'échange électron-trou, l'état pair  $|\psi_{ex}^1\rangle$  est le plus bas en énergie [50].
- les deux autres,  $|\psi_{ex}^3\rangle$  et  $|\psi_{ex}^4\rangle$  ont un pseudo moment angulaire non nul et ne peuvent donc pas se coupler à la lumière (états noirs) (pour une polarisation parallèle). Par ailleurs, la bande excitonique associée a son minimum en  $K \neq 0$ , si bien les états  $|\psi_{ex}^{2,3}, K = 0\rangle$  sont plus hauts en énergie que les états  $|\psi_{ex}^{1,2}\rangle$ . Notons cependant que ces états peuvent être impliqués dans des processus d'ordre 2 faisant intervenir un phonon (cf. 5.2.1).

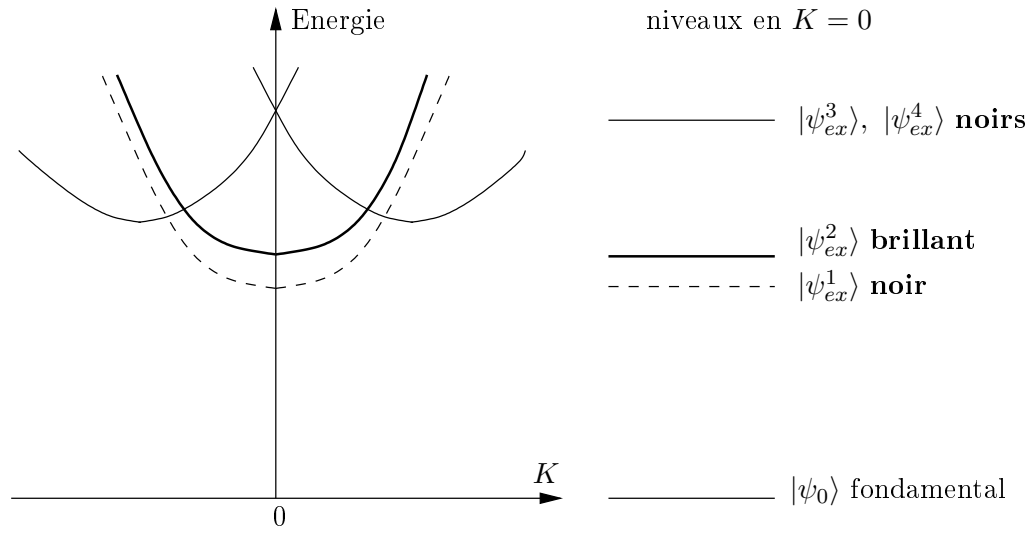


FIG. I.9 – Représentation schématique des quatre bandes excitoniques issues de la dégénérescence inter-vallée pour une singularité de van Hove  $E_{\mu\mu}$  et les niveaux  $K = 0$  auxquels ils donnent naissance. La possibilité de couplage à la lumière polarisée le long de l'axe du tube a été indiquée pour une fonction enveloppe symétrique, correspondant aux états de plus basse énergie. Figure d'après [51]

En combinant ces symétries avec celles de la fonctions enveloppe (fonctions hydrogénoïdes 1D dont la parité est donnée par leur nombre quantique principal  $\alpha = 1, 2, \dots$ ), on trouve que le niveau  $\alpha = 1$  est constitué d'un état brillant provenant de  $|\psi_{ex}^2\rangle$  et d'un état noir provenant de  $|\psi_{ex}^1\rangle$ , plus deux états noirs provenant de  $|\psi_{ex}^3\rangle$  et  $|\psi_{ex}^4\rangle$ , tandis que le niveau  $\alpha = 2$  est constitué d'un état brillant provenant de  $|\psi_{ex}^1\rangle$  et d'un état noir provenant de  $|\psi_{ex}^2\rangle$ , plus deux états noirs provenant de  $|\psi_{ex}^3\rangle$  et  $|\psi_{ex}^4\rangle$ , etc...

Notons pour terminer, qu'en l'absence de couplage spin-orbite (négligeable pour les éléments légers comme le carbone [52]), le schéma de niveaux ci-dessus se décline en deux multiplets : le singulet et le triplet. La dégénérescence entre ces multiplets est levée par l'interaction d'échange électron-trou. Cependant, seuls les états singulets sont couplés à la lumière dans l'approximation dipolaire électrique.

En résumé, pour chaque paire de singularités de van Hove, on attend, par ordre croissant d'énergie :

- un multiplet d'états noirs correspondant aux états triplets
- un multiplet d'états singulets comprenant :
  - un état brillant et trois états noirs correspondant à une fonction enveloppe de type  $s$  (paire).
  - un état brillant et trois états noirs correspondant à une fonction enveloppe de type  $p$  (impaire).

Pour comprendre, l'allure des spectres d'absorption, il reste encore à comparer

la force d'oscillateur associée à chacune des transitions autorisées. Le résultat principal qui ressort des études théoriques est que la quasi totalité de la force d'oscillateur est reportée sur la transition  $|\psi^0\rangle \longrightarrow |1, \psi_{ex}^2\rangle$ . Les autres transitions autorisées ainsi que les transitions vers le continuum des états excitoniques étant au moins un ordre de grandeur plus faibles [43, 53]. En pratique, le spectre d'absorption présente essentiellement une résonance par singularité de van Hove. Comme par ailleurs, la renormalisation du gap et l'énergie de liaison se compensent presque, on retrouve un spectre très proche de ce qui était prédit par la simple théorie des liaisons fortes. C'est pourquoi la notation  $E_{\mu\mu}$ , ou plus précisément  $S_{ii}$  et  $M_{ii}$  pour les tubes semi-conducteurs et métalliques respectivement, continue à être employée dans la littérature (et dans la suite de ce mémoire) pour désigner des transitions excitoniques. Il n'en reste pas moins que la nature physique de ces résonances est bien excitonique, avec une paire électron-trou fortement corrélée, ce qui a de nombreuses répercussions comme nous le verrons tout au long de ce mémoire. Notons pour terminer, que les démonstrations expérimentales indiscutables de la nature excitonique des transitions [14, 43] sont basées sur le principe de l'absorption à deux photons qui n'est autorisée que pour les états de parité inverse de ceux autorisés à un photon, mettant en évidence les multiplets excitoniques décrits ci-dessus.

### 3 Propriétés de photoluminescence

Comme indiqué précédemment, la mise en évidence de luminescence pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs date de plus de 10 ans après la découverte de ces derniers. En effet, il s'avère que la luminescence de ces objets est très puissamment inhibée quand ceux-ci sont en contact avec divers environnements, dont d'autres nanotubes (dans les fagots) ou la plupart des substrats usuels. Dès lors, il a fallu mettre au point une méthode d'individualisation physico-chimique des nanotubes pour pouvoir mener les premières expériences de photoluminescence [13]. Très rapidement ces résultats ont été exploités pour mettre au point une technique de diagnostic structural d'échantillons macroscopiques, c'est à dire pour déterminer par des signatures spectroscopiques l'identité (i.e. les indices chiraux  $n$  et  $m$ ) des nanotubes composant majoritairement l'échantillon. Cette technique, initialement mise au point par l'équipe de R. Smalley à Rice University [54], puis confirmée par des techniques de spectroscopie Raman résonante [55] a profondément impacté l'étude des propriétés électroniques des nanotubes puisqu'elle a ouvert le champ à des mesures sur des nanotubes de chiralité bien identifiée. Par ailleurs, l'étude de la photoluminescence a permis d'étudier de nombreux mécanismes fondamentaux de la physique des nanotubes de carbone, comme les effets d'écrantage diélectrique, la formation de paires électron/trou liées ou excitons, le rôle des processus de recombinaison radiatifs et non-radiatifs dans la relaxation

des états excitoniques, le rôle des phénomènes de dopage sur les propriétés optiques... De manière plus indirecte, ces études nous ont aussi permis d'explorer les propriétés élastiques des nanotubes à travers les modifications de structure électronique induites par une déformation contrôlée du tube.

### 3.1 Identification des chiralités

Le travail fondateur dans ce domaine est celui du groupe de R. Smalley et R.B. Weisman à Rice University aux États-Unis [54]. Le principe de la méthode est le suivant : la luminescence d'un échantillon macroscopique de nanotubes illuminés par un laser à haute fréquence (typiquement 532 nm) provient de tout un ensemble de chiralités. Chacune des raies du spectre d'émission peut être fortement exaltée pour certaines longueurs d'onde du laser d'excitation (expériences d'excitation de photoluminescence ou PLE). Cette situation correspond au fait que le laser d'excitation est en résonance avec un niveau excitonique élevé du nanotube qui émet la lumière. Le diamètre moyen ainsi que la largeur de la distribution étant connus par d'autres techniques, on peut s'assurer que pour des longueurs d'onde dans le domaine optique, cette transition d'ordre élevé correspond à  $S_{22}$ . On dispose alors des énergies des paires de transitions ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ) pour chacune des chiralités présentes (mais pas encore identifiées) dans l'échantillon.

Les calculs des énergies de transition par diverses méthodes (liaisons fortes limitées à un, deux ou trois plus proches voisins, méthodes *ab initio*...) ne parviennent pas à reproduire quantitativement le réseau de points expérimentaux dans le plan ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ). Cependant, en raison des effets de déformation trigonale, le tracé d'un diagramme ayant  $S_{22}$  pour abscisse et le rapport  $S_{22}/S_{11}$  pour ordonnée fait apparaître une série de branches horizontales correspondant chacune à une valeur de  $n - m$  donnée. L'axe  $y = 2$  sépare théoriquement les tubes de type  $n - m = +1 \bmod 3$  des tubes de type  $n - m = -1 \bmod 3$ . On passe d'une branche horizontale à sa voisine (en s'éloignant de l'axe  $y = 2$ ) en ajoutant 3 à la valeur de  $n - m$  (qui vaut 1 ou -1 sur la branche la plus proche de l'axe  $y = 2$ ). Par ailleurs, sur une branche donnée, on passe d'un point à son voisin en ajoutant 1 à chaque indice lorsqu'on se dirige dans le sens des énergies décroissantes. Ainsi, si on s'autorise une déformation arbitraire continue (homéomorphisme continu) du graphe théorique, on peut reproduire le diagramme expérimental et déterminer les indices  $(n, m)$  correspondant à chacun des couples ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ) expérimentaux, à condition d'avoir ancré correctement le graphe "théorique" sur le graphe expérimental sur au moins un point.

Ceci est réalisé par des mesures complémentaires de diffusion Raman résonante sur le mode RBM (mode de respiration radial). Cette mesure permet d'estimer le diamètre du nanotube pour chaque couple ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ). On sait en effet que la fréquence du mode RBM dépend du diamètre par une loi du type  $f = A + B/d$ . En cherchant le meilleur ajustement des modes RBM par cette loi tout en



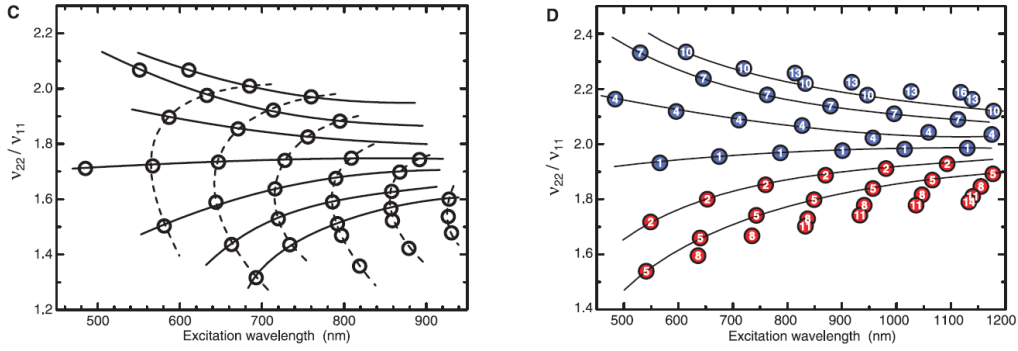


FIG. I.10 – Diagramme des énergies de transition  $S_{11}$  et  $S_{22}$  en représentation  $S_{22}/S_{11} = f(S_{22})$ , pour des données expérimentales de nanotubes HiPCO en suspension aqueuse dans des micelles de SDS, et pour des calculs de liaisons fortes étendues aux troisièmes voisins (d’après [54]).

respectant les valeurs de diamètre correspondant aux indices  $(n, m)$  prévues par un des schémas d’identification (i.e. pour une condition d’ancrage particulière), on constate qu’il n’y a qu’une façon satisfaisante d’ancrer le réseau de points théoriques par rapport au réseau de points expérimentaux.

Précisons que ce schéma d’identification des tubes a été validé indépendamment par des techniques ne faisant intervenir que la spectroscopie Raman et les structures de branches “ $2n + m = cste$ ” sur le diagramme de Kataura [55].

Il résulte de ces études un tableau d’identification expérimental donnant les valeurs  $(n, m)$  d’un nanotube dont on connaît les énergies de transition  $S_{11}$  et  $S_{22}$ . Notons cependant, que ce schéma d’identification ne peut, en toute rigueur, être utilisé que pour des conditions expérimentales rigoureusement identiques, c’est-à-dire des nanotubes enrobés dans des micelles de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) en suspension aqueuse. En effet, comme nous le verrons plus précisément dans la suite, la position énergétique des différentes transitions dépend assez sensiblement de l’environnement des nanotubes du fait de l’écrantage diélectrique. Néanmoins, pour les tubes de faible diamètre pour lesquels les écarts d’énergie entre chiralités voisines sont assez grands, il est possible d’étendre la validité de cette table d’identification à d’autres environnements en déduisant le nouveau diagramme par déformation continue. C’est ce que nous avons réalisé pour des nanotubes inclus dans une matrice de gélatine [24, 51].

Dans toute la suite de ce mémoire, les études menées au sein d’un ensemble de tubes, sont réalisées en utilisant une double sélection spectrale, en détection et en excitation, permettant de s’assurer que la réponse obtenue provient, pour l’essentiel, d’une seule chiralité bien identifiée.

## 3.2 Écrantage diélectrique

Les excitations optiques dans les nanotubes de carbone mettent en jeu des excitons dont les fonctions d'onde ont une extension latérale légèrement plus grande que le diamètre du nanotube [14]. Cet effet de débordement de la fonction d'onde (*spill-out*) en dehors de la nanostructure explique la grande sensibilité des propriétés optiques des nanotubes à leur environnement. En particulier, celui-ci est responsable d'un écrantage des interactions coulombiennes (mesuré par sa constante diélectrique) qui se traduit par un décalage des énergies de transition optiques. Expérimentalement, il a été montré par plusieurs équipes [56–58] dont la notre [24] qu'une augmentation de la constante diélectrique se traduit par un décalage vers le rouge des énergies de transition. Ceci s'explique par le fait que les interactions coulombiennes sont responsables de deux effets antagonistes, l'un lié aux corrélations entre charges de même signe (*self-energy*) conduisant à une augmentation du gap et l'autre, l'interaction directe électron/trou, conduisant à une énergie de liaison de l'exciton (négative) [15, 44]. Plusieurs modèles montrent que le premier de ces deux termes domine, si bien qu'un écrantage plus efficace des interactions coulombiennes conduit à une diminution de l'énergie des états excitoniques. Il est important de noter que vu les énergies mises en jeu (de l'ordre de 300 à 400 meV), c'est la constante diélectrique optique (infrarouge) qui intervient dans ce problème et non la constante diélectrique statique, comme cela peut être le cas dans d'autres matériaux [47].

Nous avons mis cet effet en évidence en comparant les spectres de photoluminescence de deux échantillons, l'un étant une suspension aqueuse de nanotubes en micelles et l'autre étant obtenu à partir du premier par incorporation de gélatine. On constate que toutes les raies ( $S_{11}$ ) sont décalées d'une même énergie de l'ordre de  $15 \pm 4$  meV (cf. Fig. I.11). Par des mesures de PLE, on observe que les raies ( $S_{22}$ ) présentent un décalage comparable, bien que plus difficile à estimer du fait de la plus grande largeur initiale de ces raies.

Pour aller plus loin dans l'analyse de cet effet, nous avons utilisé les lois d'échelles mises en évidence par Pereibenos et al. [53] et Lefebvre et al. [59] pour l'énergie de liaison et la *self-energy* respectivement. Nous avons montré que la sensibilité de l'énergie des transitions à la constante diélectrique est de l'ordre de  $\left. \frac{dS_{11}}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=2} \sim 45$  meV, à partir des estimations que l'on peut faire de la constante diélectrique dans les deux milieux (solutions aqueuse, gélatine). Il est à noter qu'une description fine du problème nécessite de connaître la constante diélectrique locale, à l'échelle nanométrique, au voisinage des nanotubes, puisque c'est cette dernière qui est sondée par les excitons. Dans le cas des micelles cet environnement est constitué des queues aliphatiques du surfactant dont la constante diélectrique est de l'ordre de 1.8 [60]. Pour l'échantillon à base de gélatine, l'arrangement moléculaire au niveau des nanotubes n'est pas connu, mais on peut estimer que la constante diélectrique sera intermédiaire entre celle du surfactant et celle de la gélatine (2.3), obtenue par mesure d'indice.

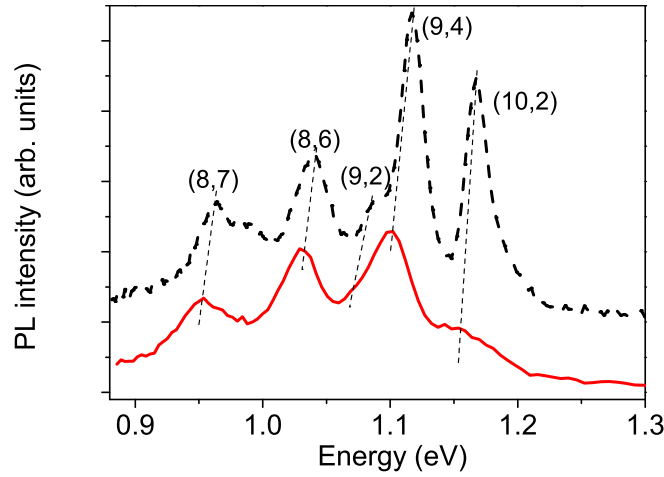


FIG. I.11 – Spectres de photoluminescence excitée à 1.7 eV pour une suspension aqueuse de nanotubes en micelles (pointillés), et un gel obtenu à partir de la même suspension. On observe un déplacement global du spectre de 15 meV environ qui reflète l’augmentation de l’écrantage diélectrique dans la matrice solide.

Cet effet d’écrantage diélectrique local permet aussi d’expliquer l’élargissement observé sur ces mêmes raies de PL, et qui est de nature inhomogène (cf. 5). En effet, bien qu’homogène à l’échelle macroscopique, l’échantillon présente très vraisemblablement des fluctuations de composition à l’échelle nanométrique entraînant une dispersion des énergies de transition d’un tube à l’autre, même au sein d’une famille de chiralité donnée. L’ordre de grandeur de l’élargissement observé (5 à 10 meV) est tout à fait compatible avec le décalage spectral global.

### 3.3 Effets de la température

Les effets intrinsèques de la température sur le gap des nanotubes semi-conducteurs sont essentiellement dus au couplage harmonique électron-phonon et sont calculés de l’ordre de  $-5.10^{-2} \text{ meV.K}^{-1}$  [61]. Ils ont pu être observés sur des échantillons de tubes suspendus portés à haute température sous atmosphère inerte [62]. Ils dépendent très peu de l’angle chiral. Lorsqu’on étudie la variation des énergies de transitions de nanotubes inclus dans diverses matrices en fonction de la température, on observe des effets beaucoup plus marqués, avec des décalages tantôt positifs ou négatifs. Ils peuvent atteindre  $0.2 \text{ meV.K}^{-1}$ , soit 4 fois plus que l’effet décrit précédemment. Qui plus est, ils présentent une très forte dépendance avec l’angle chiral. Ces effets ont été signalés par plusieurs groupes [34, 36, 62]. Nous en avons fait l’étude pour des nanotubes en matrice de gélatine, par des techniques de photoluminescence [24].

### 3.3.1 Effets de contrainte

On observe sur la Fig. I.12 a) une déformation du spectre de photoluminescence en fonction de la température. Le décalage dépend fortement de la raie considérée contrairement au décalage global observé sur la Fig. I.11. La loi de dépendance de  $\frac{dE}{dT}$  en fonction de l'angle chiral est mise en évidence sur la Fig. I.12 b). On observe par ailleurs que les familles  $q = n - m = 1 \pmod{3}$  et  $q = n - m = -1 \pmod{3}$  présentent des effets de signe opposé, tout comme les raies  $S_{11}$  et  $S_{22}$  pour un nanotube donné. L'ensemble de ces observations peut être compris dans le cadre d'un modèle décrivant la déformation de la structure de bandes d'un nanotube soumis à une déformation axiale [63–65].

$$\frac{dS_{ii}}{d\sigma} = 0.57q(-1)^i(1 + \nu)3t_0 \cos(3\theta) \quad (\text{I.1})$$

Cette déformation  $\sigma$  provient de la contrainte induite par la différence de coefficient de dilatation thermique entre les nanotubes et la matrice hôte.  $\nu$  représente le coefficient de Poisson (0.15 [67]) et  $t_0$  l'intégrale de transfert du modèle de liaisons fortes.  $\theta$  est l'angle chiral.

On peut obtenir une estimation de la déformation induite en assimilant le coefficient de dilatation de la gélatine à celui de l'eau qu'elle contient en grande quantité. Ce coefficient est légèrement négatif aux températures inférieures à 60 K, puis augmente linéairement jusqu'à  $+4.10^{-5} \text{ K}^{-1}$  vers 200 K. Pour les nanotubes en revanche, le coefficient de dilatation linéaire varie peu dans cette gamme de température et vaut  $-5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ces valeurs permettent de comprendre les données représentées sur la Fig. I.13 : A basse température les coefficients de dilatation des nanotubes et de la matrice sont très proches et l'énergie d'émission ne varie pas ; A plus haute température, le coefficient de dilatation de la matrice domine. Sa variation linéaire avec la température implique une dépendance quadratique de la déformation (et donc de l'énergie d'émission) qui est bien observée expérimentalement.

En exploitant quantitativement la relation I.1, on trouve une valeur de l'intégrale de transfert  $t_0$  de  $2.2 \pm 0.3 \text{ eV}$ . Les valeurs habituellement admises dans la littérature vont de 2.4 à 3 eV. Le fait que la valeur trouvée par cette méthode soit proche des valeurs communément admises prouve que la déformation réellement subie par les nanotubes est proche de celle imposée par la matrice, i.e. il y a peu de glissement relatif nanotube/matrice ou de reconfiguration de l'environnement local des nanotubes. Ceci est cohérent avec le fait que les effets décrits ici sont parfaitement réversibles et que des mesures faites à la descente, à la montée en température ou à l'issue de plusieurs cycles redonnent les mêmes résultats. Ceci démontre donc un très bon transfert de charge mécanique entre la matrice hôte et les nanotubes, ce qui est une information capitale dans le cadre des applications de type renfort de matériau, qui sont une des applications industrielles des nanotubes les plus avancées à l'heure actuelle. Néanmoins, le

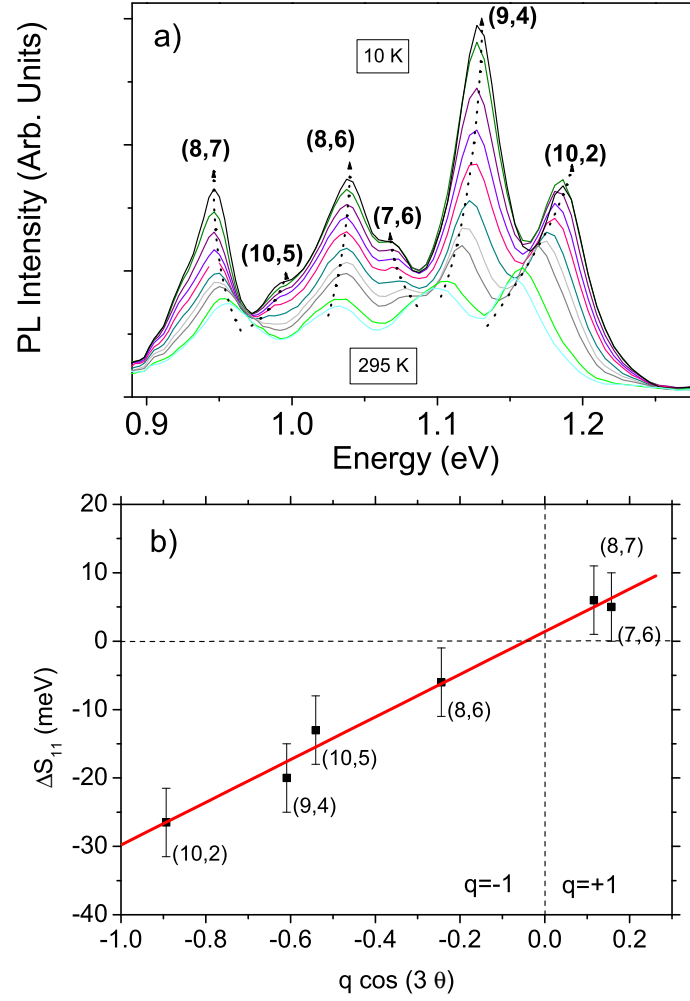


FIG. I.12 – a) Spectres de photoluminescence excitée à 1.7 eV pour un ensemble de nanotubes dans une matrice de gélatine en fonction de la température. On observe un déplacement des raies dépendant de la chiralité. b) Décalage en énergie  $\Delta E = E(300K) - E(160K)$  en fonction de l'angle chirale.

caractère imparfait du transfert de contrainte, bien que faible, peut expliquer que notre estimation de  $t_0$  soit inférieure aux valeurs tabulées.

## 4 Dynamique des interactions électroniques

Notre groupe a été pionnier dans l'étude de la dynamique des interactions électroniques dans les nanotubes de carbone. Ces études ont été menées par diverses techniques telles que la spectroscopie pompe-sonde de saturation d'absorption ou la spectroscopie de photoluminescence résolue en temps. Le principe commun à

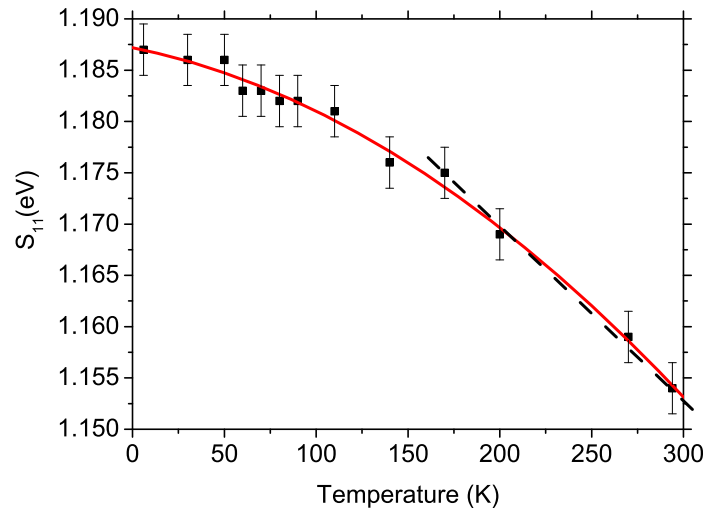


FIG. I.13 – Décalage de la raie  $S_{11}$  des nanotubes (10,2) en fonction de la température. La courbe rouge est un ajustement parabolique. Les pointillés sont un ajustement linéaire dans la gamme 150-300 K.

ces techniques est de porter les nanotubes de carbone dans un état excité en un temps nettement plus court que son temps de relaxation. La présence de cette population peut être détectée par la diminution induite de l'absorption de cette même transition pendant le temps de vie de cette population. En utilisant une longueur d'onde de sonde et de pompe différentes, on peut étudier les niveaux électroniques intermédiaires impliqués dans le processus de retour à l'équilibre. Notons que cette technique pompe-sonde est applicable à tout type de nanotubes qu'ils présentent de la luminescence ou non. Cette particularité nous a permis de proposer le mécanisme responsable de l'extinction de la luminescence dans les fagots de nanotubes [18].

## 4.1 Spectroscopie pompe-sonde

Les premières expériences ont été menées sur des nanotubes de 1.1 nm de diamètre dont les transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$  sont centrées à 1.6  $\mu\text{m}$  et 880 nm respectivement. Dans cette gamme de diamètres, les raies d'absorption des diverses chiralités se recouvrent et il n'est pas possible de mener des études sur une famille de chiralité spécifique par des techniques de filtrage spectral telles que celles employées pour les échantillons de type HiPCO ou CoMoCat. Les nanotubes sont déposés sur un substrat. Une analyse AFM montre que la plupart sont agrégés en fagots ( $n > 10$ ) et forment une couche discontinue d'épaisseur moyenne 100 nm.

La technique pompe/sonde employée ici (cf. Fig. I.14) permet d'accéder à la

dynamique des états excités des nanotubes dans des conditions comparables à celles utilisées dans les expériences de PL (excitation du système en résonance avec des niveaux de haute énergie ( $S_{22}$ ) ou hors résonance, observation de la population sur le niveau  $S_{11}$ ...). Cependant, comme ces expériences mesurent une absorption (et ses variations photo-induites) elles ne sont pas limitées aux seuls objets luminescents (comme c'est le cas pour la PL) et permettent d'étudier des objets "noirs" tels que fagots de nanotubes, nanotubes métalliques etc... La comparaison avec les résultats obtenus sur des échantillons préparés pour favoriser la luminescence permettent alors d'obtenir des informations sur les mécanismes d'inhibition de la PL à l'oeuvre dans les fagots.

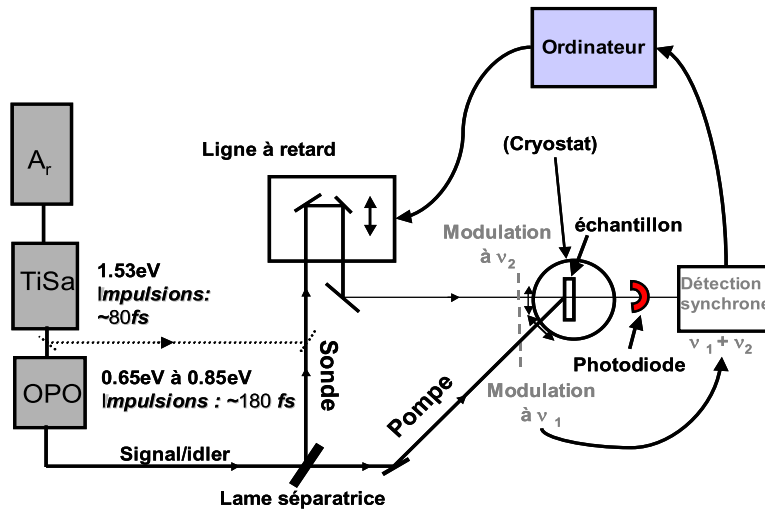


FIG. I.14 – Montage expérimental de spectroscopie pompe-sonde femto-seconde à une ou deux couleurs.

#### 4.1.1 Dynamique des excitons de $S_{11}$ et $S_{22}$

Nous avons tout d'abord mené des expériences "dégénérées" (même longueur d'onde de pompe et de sonde) sur les raies d'absorption  $S_{11}$  et  $S_{22}$  [18]. Dans cette configuration la pompe, intense et brève, crée une population d'excitons qui sature partiellement la transition. La sonde mesure la variation d'absorption qui se traduit par une augmentation de la transmission de l'échantillon, en fonction

du retard pompe-sonde. Le retour progressif à l'équilibre traduit la relaxation de la population excitonique. La Fig. I.15 montre que ce retour à l'équilibre est beaucoup plus rapide pour les excitons de  $S_{22}$  (environ 150 fs) que pour les excitons de  $S_{11}$  (environ 1 ps). Ceci s'interprète comme un effet d'engorgement de la relaxation au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs. C'est une signature du confinement unidimensionnel (cet effet ne s'observe pas pour le graphite ou le graphène [68]). En effet, le niveau excitonique  $S_{22}$  se superpose énergétiquement avec le continuum du niveau  $S_{11}$  ce qui offre des voies de relaxation non radiative efficaces par émission de phonons, tandis que le niveau  $S_{11}$  se trouve isolé des niveaux de valence par un écart énergétique de l'ordre de 1 eV, bien plus grand que l'énergie des phonons.

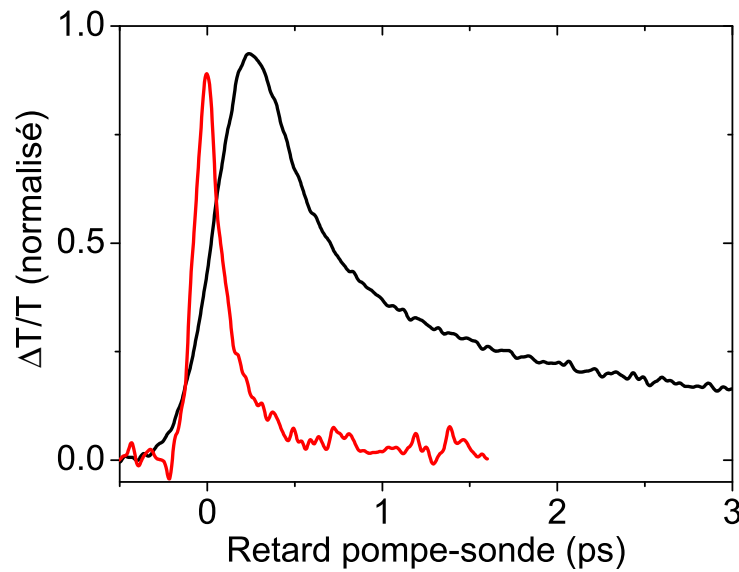


FIG. I.15 – Transmission différentielle en fonction du retard pompe-sonde d'un échantillon de nanotubes de carbone déposés sur un substrat pour des longueurs d'onde de pompe et de sonde identiques en résonance avec la transition  $S_{11}$  (1600 nm, courbe noire) ou la transition  $S_{22}$  (905 nm courbe rouge).

Il n'en reste pas moins que le temps de relaxation observé sur  $S_{11}$  est très rapide par rapport aux diverses estimations du temps de recombinaison radiatif (théoriques ou expérimentales [48,69]) de l'ordre de 10 à 100 ns, ce qui explique pourquoi aucune luminescence n'est détectable sur ses échantillons de tubes en fagots. Pour élucider la nature des interactions qui conduisent à une relaxation si rapide nous avons effectué une série de mesures en fonction de la puissance de pompe. Il s'avère que la dynamique de relaxation ne dépend pas de la puissance de pompe (dans la gamme  $1\text{-}20\mu\text{J.cm}^2$ ), ce qui exclut *de facto* les mécanismes à plusieurs particules de type Auger. Il s'avère en effet qu'on peut estimer (à partir de l'absorption et d'une estimation de la densité de nanotubes) que le nombre



d'excitons créés par nanotube est inférieur à 1 pour cette gamme d'énergie [70].

Enfin, nous avons effectué des mesures à deux couleurs, qui se rapprochent plus de la configuration utilisée dans les expériences de PL avec une pompe en résonance avec  $S_{22}$  et une sonde en résonance avec  $S_{11}$ . Ces mesures révèlent des informations importantes sur le mécanismes de reconversion interne de l'énergie. Les résultats sont présentés sur la fig.I.16. On observe un signal d'allure très similaire à celui obtenu pour pompe et sonde en résonance avec  $S_{11}$ , avec une montée quasi-instantée (non résolue). Ceci signifie que la population s'accumule très rapidement sur le niveau  $S_{11}$  bien qu'ayant été créée à plus haute énergie. Il y a donc reconversion interne d'énergie très rapide (plus rapide que notre résolution temporelle de 200 fs). Cette montée rapide du signal à deux couleurs est compatible avec la décroissance de 150 fs observée sur les mesures dégénérées sur  $S_{22}$  (configuration expérimentale où la résolution temporelle est de 80 fs). Par ailleurs, une fois la population d'excitons établie (par reconversion interne), sa dynamique de relaxation est identique à celle observée lorsqu'on crée cette population par excitation directe du niveau  $S_{11}$ .

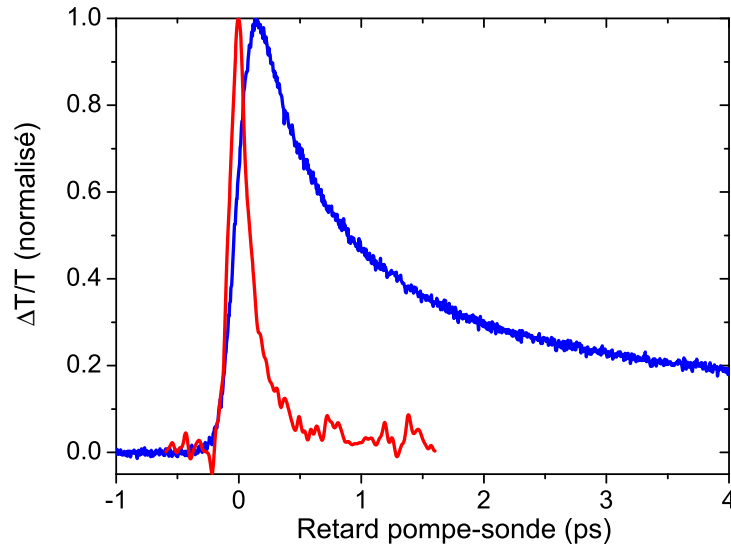


FIG. I.16 – Transmission différentielle en fonction du retard pompe-sonde d'un échantillon de nanotubes de carbone déposés sur un substrat pour la pompe en résonance avec  $S_{22}$  et la sonde en résonance avec la transition  $S_{11}$  (courbe bleue). Comparaison avec le cas dégénéré sur  $S_{22}$  (rouge).

#### 4.1.2 Effet des fagots

La Fig. I.17 compare la transmission différentielle en fonction du temps pour des nanotubes déposés sur un substrat de verre (essentiellement agrégés en fagots)

et pour une suspension de nanotubes préalablement isolés dans des micelles. On observe dans les deux cas une relaxation fortement non exponentielle avec une nette augmentation de la durée de vie moyenne des niveaux pour les nanotubes isolés. Il apparaît en particulier pour les mesures sur  $S_{11}$  des composantes très lentes dont les temps de vie peuvent atteindre jusqu'à 300 ps. Notons cependant que l'amplitude relative de ces composantes lentes est faible (de l'ordre de quelques pourcents). Si on admet que seules ces composantes lentes contribuent à la luminescence (parceque pas trop courtes par rapport au temps radiatif), on comprend pourquoi :

- les échantillons de tubes déposés ne présentent pas de luminescence
- le rendement de luminescence des nanotubes en micelle reste très faible (de l'ordre de  $10^{-4}$  [13]).

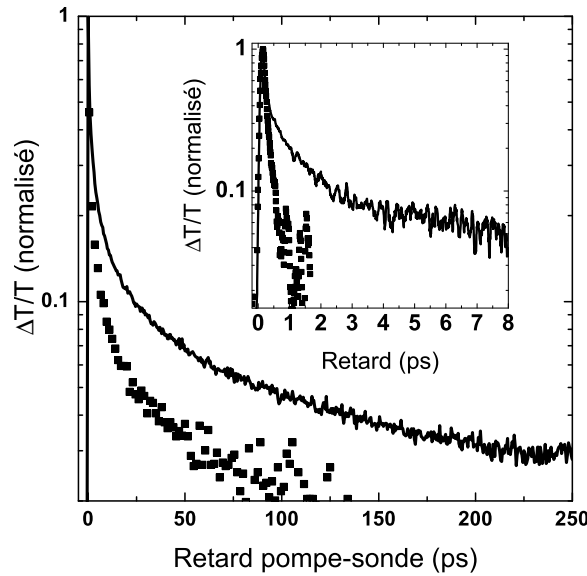


FIG. I.17 – Transmission différentielle en fonction du retard pompe-sonde (échelle semi-logarithmique) d'un échantillon de nanotubes de carbone pour des longueurs d'onde de pompe et de sonde identiques de 1600 nm en résonance avec la transition  $S_{11}$ . La courbe en trait continu est obtenue pour une suspension aqueuse de nanotubes isolés dans des micelles ; les carrés correspondent à des mesures faites sur un échantillon de fagots de nanotubes. Les nanotubes sont issus de la même synthèse. Insert : Mêmes mesures pour une longueur d'onde de 905 nm en résonance avec la transition  $S_{22}$ .

Les mesures en fonction de la température (dans la gamme 20-300 K) pour les nanotubes en fagots montrent que la dynamique de relaxation observée pour les niveaux  $S_{11}$  et  $S_{22}$  est indépendante de la température (cf. Fig.I.18). A 20 K la population de tous les modes de phonons y compris acoustiques est fortement réduite. La parfaite superposition des traces temporelles obtenues à 20 K et 300 K

prouve que le mécanisme de relaxation n'est pas assisté par les phonons. Nous verrons dans la section 4.2 que les nanotubes isolés ne présentent pas du tout cette caractéristique, qui est donc une signature des fagots.

Pour expliquer cette relaxation rapide et indépendante de la température du niveau  $S_{11}$  dans les fagots de nanotubes, nous avons proposé un mécanisme de transfert d'exciton vers les autres nanotubes du fagot et en particulier vers les nanotubes métalliques qui présentent des voies de relaxation non radiative très efficaces. La taille d'un fagot étant typiquement d'une dizaine de tubes, avec une répartition statistique d'un tiers de tubes métalliques, la probabilité de trouver au moins un tube métallique dans un fagot est supérieure à 98%. Un mécanisme de type transfert Dexter (effet tunnel) pourrait par ailleurs expliquer l'absence de dépendance en température. En prenant une barrière tunnel d'une hauteur de l'ordre du travail de sortie du graphite ( $4 \text{ eV} \gg kT$ ), de largeur égale à la distance intertube dans un fagot (0.3 nm), et pour un exciton dont la masse effective est de l'ordre de  $10^{-1}m_0$  et d'énergie de 1 eV confiné dans un tube de 1 nm de diamètre, on déduit un temps caractéristique d'échappement de l'ordre de quelques fs à quelques ps suivant les détails du modèle. Cet ordre de grandeur est tout à fait compatible avec les composantes les plus courtes observées dans les fagots. Notons qu'un mécanisme type Förster (transfert radiatif) permettrait aussi d'expliquer un tel transfert d'énergie pour peu que les nanotubes d'un même fagot présentent un certain recouvrement spectral entre leurs transitions. Ce mécanisme présente les caractéristiques requises : constante de temps dans la gamme femtoseconde et très faible dépendance en température [71]. Des mesures sur des systèmes permettant de faire varier la distance entre nanotubes permettraient de discriminer entre ces deux mécanismes.

On peut alors émettre une hypothèse expliquant le caractère non exponentiel de la relaxation à la fois pour les fagots et les tubes en micelles : cette relaxation dépend fortement du détail de la configuration des fagots. Dans un échantillon macroscopique de nombreuses configurations différentes coexistent conduisant à une distribution de temps de relaxation très large. Dans le cas des nanotubes en micelles, cette interprétation revient à admettre que les échantillons contiennent encore de petits fagots ainsi que quelques tubes réellement isolés. Ceci conduit à attribuer les composantes rapides de la relaxation à la réponse des fagots résiduels et les composantes longues aux tubes isolés, c'est-à-dire ceux qui sont responsables de la luminescence de ce type d'échantillons. En effet, contrairement aux expériences de PL, les expériences pompe-sonde enregistrent la réponse de tous les objets qui absorbent de la lumière, y compris ceux qui n'en réémettent pas. Par ailleurs, cette présence de fagots résiduels, permet d'expliquer les faibles rendements radiatifs d'ensemble mesurés par divers groupes [13, 72], puisque ces fagots participent à l'absorption mais pas (ou peu) à l'émission de lumière.

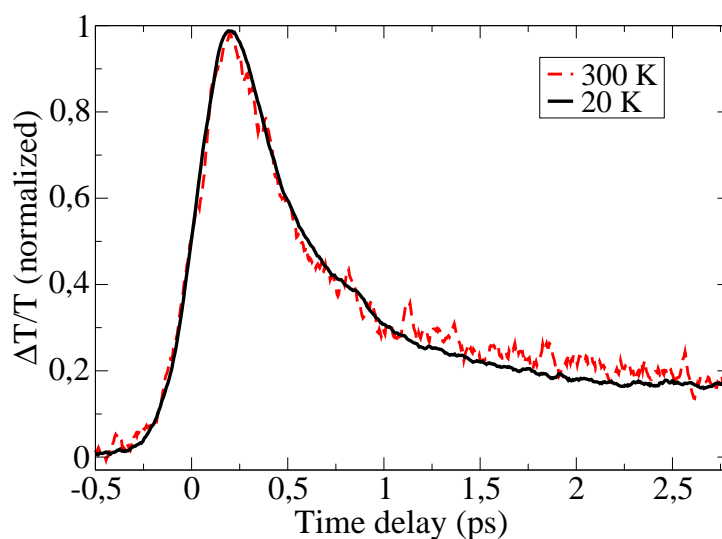


FIG. I.18 – Comparaison de la transmission différentielle mesurée en configuration dégénérée sur S<sub>11</sub> sur des fagots de nanotubes déposés sur une lame de verre pour des températures de 20 K (courbe continue noire) et 300 K (courbe pointillée rouge). La dynamique de relaxation est inchangée.

## 4.2 Photoluminescence résolue en temps

Les techniques de photoluminescence résolue en temps (TR-PL) sont complémentaires des techniques pompe-sonde et de PL stationnaire présentées précédemment puisqu'elles permettent à la fois de sélectionner la seule réponse des nanotubes qui émettent de la lumière et d'avoir accès à la dynamique de recombinaison des excitons S<sub>11</sub>. Les expériences présentées ci-après ont été réalisées au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets à Toulouse en collaboration avec X. Marie. Elles mettent en oeuvre une caméra à balayage de fente (*streak camera*). Après excitation impulsionnelle de l'échantillon, cet appareil permet de compter le nombre de photons émis à une longueur d'onde donnée en fonction du temps qui s'est écoulé depuis l'excitation (cf. Fig. I.19). La résolution de l'instrument est limitée à 25 ps. Par ailleurs sa sensibilité se limite au visible et très proche infrarouge. De ce fait, nous avons travaillé sur des nanotubes de petit diamètre, type CoMoCat ou HiPCO dont la transition S<sub>11</sub> est proche de 1000 nm. Qui plus est, pour pouvoir mener des études à basse température, nous avons utilisé des échantillons de nanotubes dispersés dans une matrice de gélatine comme décrits dans les sections 1.2 et 3. Nous avons étudié plus précisément les chiralités (8,6), (9,4) et (10,2) en utilisant les techniques d'excitation et détection sélectives décrites précédemment.

En effectuant des coupes des images pour une bande spectrale étroite, on peut obtenir la dynamique d'émission pour une classe de chiralité donnée. On

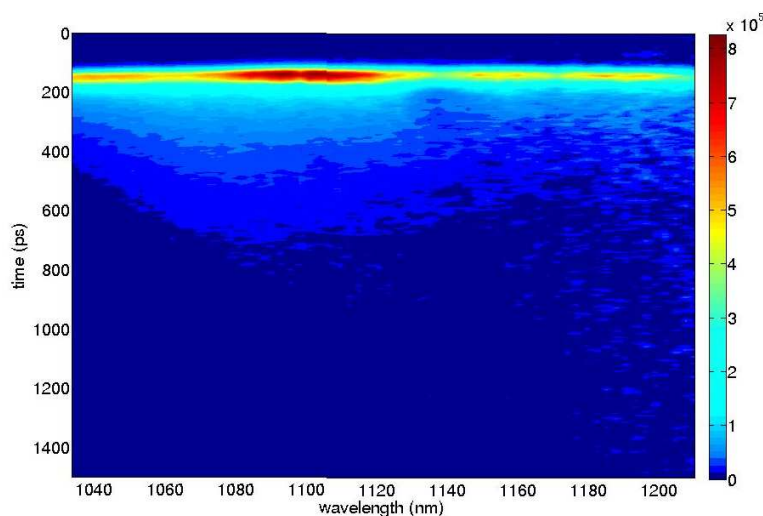


FIG. I.19 – Intensité de luminescence (échelle de couleurs) en fonction du temps écoulé depuis l’excitation (axe vertical) et de la longueur d’onde (axe horizontal). La raie principale centrée à 1100 nm correspond à l’émission des tubes (9,4).

a reporté sur la Fig. I.20 les résultats obtenus pour les tubes (9,4) et (10,2) à différentes températures. Notons tout d’abord que l’échelle temporelle est de 1.2 ns, ce qui prouve d’emblée que la dynamique de relaxation dans les tubes qui émettent de la lumière est très nettement plus lente que celle mesurée par les techniques pompe-sonde (0.2 ns au plus) qui prennent en compte les nanotubes “noirs”. Cependant, on retrouve une caractéristique essentielle de la relaxation mise en évidence précédemment : son caractère non exponentiel. En revanche, on observe une très forte sensibilité à la température pour les composantes longues, en très fort contraste avec les observations faites sur les fagots de nanotubes (cf. 4.1.2).

#### 4.2.1 Effet des fagots

Nous nous sommes tout d’abord attachés à décrire quantitativement la composition de l’échantillon pour reproduire l’allure non exponentielle des traces temporelles. En généralisant les résultats exposés ci-dessus (cf. 4.1.2), et en nous appuyant les résultats publiés par Hagen et al. [73] à l’échelle du nanotube unique, nous supposons que chaque nanotube a, pris individuellement, une dynamique de relaxation exponentielle. Cette dynamique est régie, pour un tube isolé, par un taux de relaxation intrinsèque  $\gamma_0$  somme d’une contribution radiative  $\gamma_{rad}$ , et d’un taux non-radiatif  $\gamma_{NR}$ . Ces contributions sont toutes deux susceptibles de dépendre de la température. Par ailleurs, certains nanotubes appartiennent à des

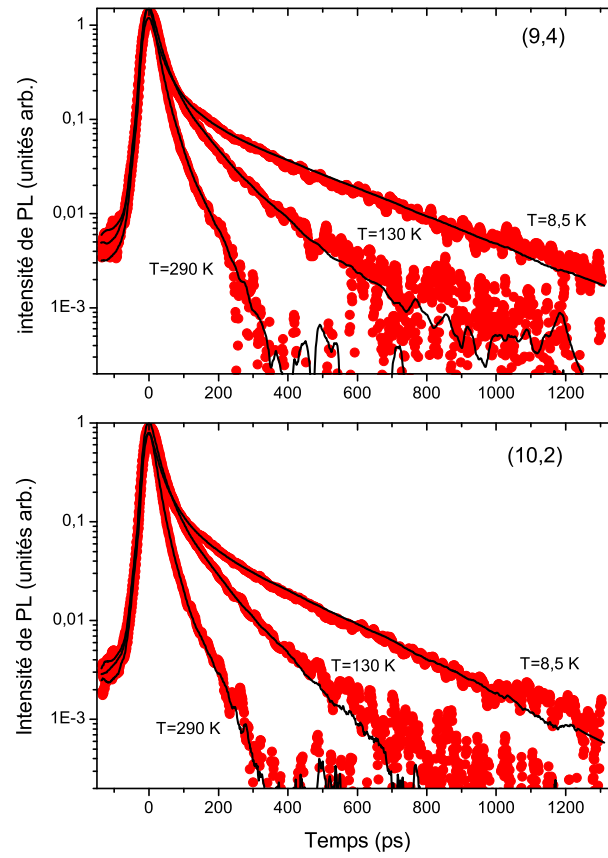


FIG. I.20 – Dynamique d'émission de luminescence pour les nanotubes (9,4) (en haut) et (10,2) (en bas) à différentes températures (cercles rouges). L'échelle est semi-logarithmique. Les courbes en trait continu sont des ajustements par la formule (I.2) convoluée avec la fonction de réponse instrumentale.

fagots ce qui ajoute à la contribution intrinsèque un terme  $j\gamma_t$  correspondant au transfert d'énergie entre tubes dans un fagot (pour un fagot constitué de  $j+1$  tubes), que nous supposons indépendant de la température conformément aux résultats précédents (cf. 4.1.2). Enfin, nous supposons que, puisque ces nanotubes émettent de la lumière, ils appartiennent à des fagots de petite taille, c'est-à-dire avec une faible probabilité d'y trouver un tube métallique. Nous décrirons donc la loi de distribution de la taille des fagots par une statistique Poissonienne, dont le seul paramètre est la taille moyenne du fagot  $n$  que nous ajusterons pour reproduire les données expérimentales. Dans ces conditions, la

sommation des contributions de tous les fagots peut se faire analytiquement et loi de décroissance de l'intensité de PL est donnée par [19] :

$$PL(t) = A(T) \exp[-\gamma_0(T)t - n(1 - e^{-\gamma_t t})] \quad (\text{I.2})$$

Cette relation permet de reproduire avec une excellente précision l'allure des traces temporelles, sur une dynamique de plus de trois décades, avec seulement 4 paramètres ajustables : une amplitude globale  $A$ , la taille moyenne des fagots  $n$ , le taux de recombinaison intrinsèque  $\gamma_0$  et le taux de transfert d'énergie intertube  $\gamma_t$ . Le résultat de ces ajustements est présenté sur la Fig. I.20 pour une sélection de températures. On trouve  $n = 2.8 \pm 0.1$ ,  $\gamma_t^{-1} = 70 \pm 10$  ps. Quant au temps de recombinaison "intrinsèque"  $\gamma_0$  il vaut typiquement 300 ps à 10 K et 40 à 300 K.

Il est remarquable que toutes ces courbes (seules trois d'entre elles figurent la figure I.20, mais nous en avons traité 25 pour chaque échantillon) puissent être ajustées en conservant  $n$  et  $\gamma_t$  constants, ce qui confirme la pertinence du modèle. Par ailleurs, notons que la valeur de  $n$  est fortement contrainte  $n = 2.8 \pm 0.1$ , mais que si l'on réitère l'opération pour un autre échantillon on trouve une valeur différente (par exemple  $n = 2.3 \pm 0.1$  pour notre échantillon de tubes CoMoCat). Ceci prouve que cette analyse met en évidence une caractéristique structurale de l'échantillon et que le taux de désagrégation des fagots dépend assez sensiblement de la méthode de fabrication. Concrètement, pour nos échantillons seuls 10% environ des objets émettant de la lumière sont des tubes réellement isolés tandis que la majorité des objets lumineux sont constitués de fagots de 3 tubes (environ 30%).

L'analyse quantitative des traces temporelles fait ressortir un temps de transfert inter-tube indépendant de la température, conformément à nos mesures pompe-sonde sur les fagots. Il est de l'ordre de  $70 \pm 10$  ps. Les fagots à trois tubes et plus ont donc un temps de relaxation de l'ordre de 20 ps ou moins, qui ne peut pas être résolu dans cette expérience, mais qui expliquent la composante rapide et indépendante de la température observée aux temps courts. Plus précisément, on peut tracer l'histogramme de distribution statistique des temps de relaxation dans l'échantillon. Le résultat est présenté sur la Fig. I.21 et est comparé aux seules mesures sur tubes uniques disponibles à l'heure actuelle dans la littérature [73]. On constate un bon accord qualitatif entre les deux mesures (effectuées de façon totalement indépendantes) avec une majorité de temps brefs et quelques événements aux temps très longs.

Il ressort finalement de cette étude que la dynamique aux temps courts, quasi indépendante de la température traduit essentiellement la dynamique du couplage entre tubes, tandis que les temps longs permettent d'accéder à la dynamique "intrinsèque" des tubes réellement isolés. Notons que dans des fagots plus importants tels que ceux utilisés dans les expériences pompe-sonde (cf. 4.1.2), ce modèle donne un temps de relaxation dominé par le transfert inter tube, de l'ordre de  $70/n$  ps, où  $n$  est le nombre de tubes dans le fagot, c'est-à-dire quelques

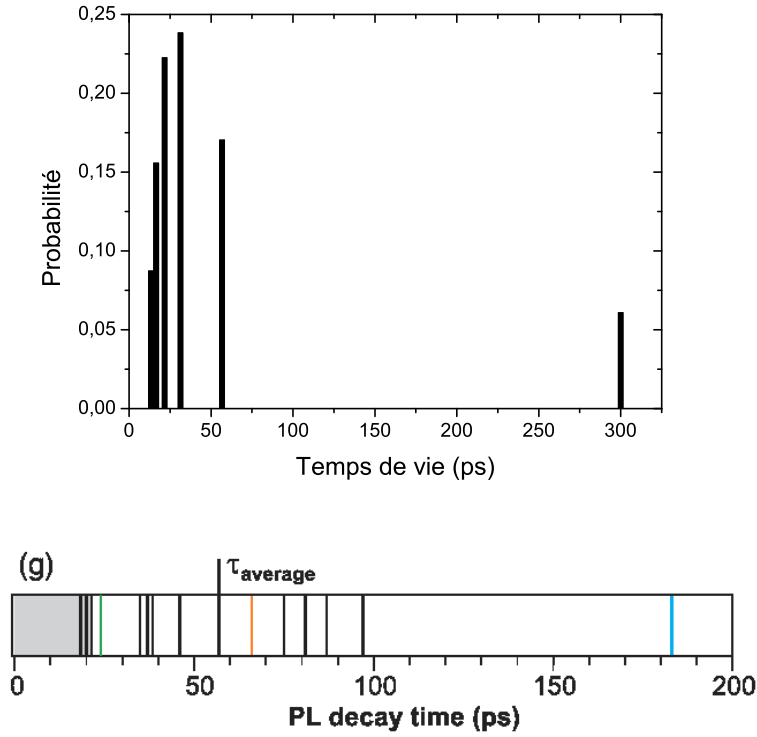


FIG. I.21 – En haut : Histogramme de la distribution des temps de relaxation dans l'échantillon. On observe une majorité de temps de l'ordre de 20 ps et quelques évènements à des temps beaucoup plus long, jusqu'à 300 ps, ce qui correspond aux quelques tubes individuels. En bas : Distribution des temps de relaxation mesurés sur des objets individuels (un seul émetteur, éventuellement sous la forme d'un fagot), d'après Hagen et al. [73]

picosecondes pour des fagots de l'ordre de 10 tubes, ce qui est conforme à nos mesures pompe-sonde.

#### 4.2.2 États noirs et rendement de PL

Cette analyse des signaux permet d'extraire la réponse d'un nanotube isolé et d'étudier sa dynamique de relaxation intrinsèque. Ceci permet de réévaluer le rendement quantique de photoluminescence pour des tubes réellement isolés. En régime stationnaire, le rendement quantique d'un émetteur étant donné par  $\frac{\gamma_{\text{rad}}}{\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{NR}} + j\gamma_t}$ , on comprend que les tubes isolés contribuent plus, comparativement à leur abondance relative, à l'émission de lumière que les petits fagots. Quantitativement, on trouve que les 5 à 10% de tubes isolés émettent jusqu'à 50% du total



de l'intensité de luminescence, ce qui revient à évaluer que leur rendement quantique à basse température est environ 10 fois plus grand que celui de l'échantillon pris dans son ensemble. On atteindrait alors, dans les cas les plus favorables, des rendements quantiques de luminescence de l'ordre de 1%. Notons que des mesures récentes faites sur un nanotube unique suspendu dans le vide ont conduit à une estimation de rendement quantique (toujours difficile) de 7% [74].

En valeur absolue, l'intensité intégrée émise par les nanotubes isolés est donnée par :

$$I_0(T) = \frac{e^{-n} A(T)}{\gamma_0(T)} \quad (\text{I.3})$$

ce qui permet d'en étudier les variations en fonction de la température puisque tous les paramètres nécessaires sont obtenus dans la procédure d'ajustement des traces temporelles décrite précédemment. Ces variations en température de l'intensité émise par un nanotube isolé sont reportées sur la Fig. I.22, pour les chiralités (9,4) et (10,2). On observe un maximum d'émission très net à environ 50 K. La décroissance de l'intensité à plus haute température, tout à fait classique dans les semi-conducteurs, s'explique par l'activation de voies de relaxation non-radiatives assistées par phonons. En revanche, la chute brutale de la luminescence à  $T < 50$  K est plus originale. Elle peut s'expliquer par le piégeage des excitons sur un état "noir" (i.e. : non couplé au fondamental par interaction dipolaire électrique) situé à plus basse énergie. Cet effet semble par ailleurs tout à fait général pour les nanotubes puisque nous le mesurons sur toutes les chiralités disponibles et qu'il a été confirmé par d'autres équipes sur des échantillons d'origine différente [76]. Il s'interprète assez naturellement dans le cadre du modèle excitonique des nanotubes (cf. 2.5), puisqu'il est prédit que les états singulets "noirs" de type  $|\psi_{ex}^1\rangle$  sont à plus basse énergie que l'état brillant  $|\psi_{ex}^2\rangle$ . Notons que les états triplets pourraient également correspondre à ces états noirs, mais qu'il paraît plus difficile, vue la faiblesse du couplage spin-orbite et en l'absence d'impuretés magnétiques, de briser la symétrie de spin que la symétrie d'inversion spatiale (un défaut y suffit).

Pour exploiter quantitativement cette variation de l'intensité de PL avec la température, nous modélisons le nanotube par un système à trois niveaux (cf. Fig. (I.23)). Le niveau supérieur  $|\psi_{ex}^2\rangle$  est couplé au fondamental radiativement et non radiativement via, éventuellement d'autres niveaux intermédiaires. Le niveau noir  $|\psi_{ex}^1\rangle$  est couplé au fondamental par des canaux non radiatifs uniquement dont on suppose que l'efficacité est à peu près comparable à ceux qui affectent le niveau brillant. Par ailleurs, les niveaux  $|\psi_{ex}^2\rangle$  et  $|\psi_{ex}^1\rangle$ , séparés par une énergie  $\Delta$  sont couplés entre eux par des processus dont nous supposons qu'ils sont assez rapides ( $\gamma_{\downarrow}, \gamma_{\uparrow} \gg \gamma_R, \gamma_{NR}$ ) pour qu'on puisse considérer que ces niveaux sont à l'équilibre thermique. Cette hypothèse est justifiée par le fait que

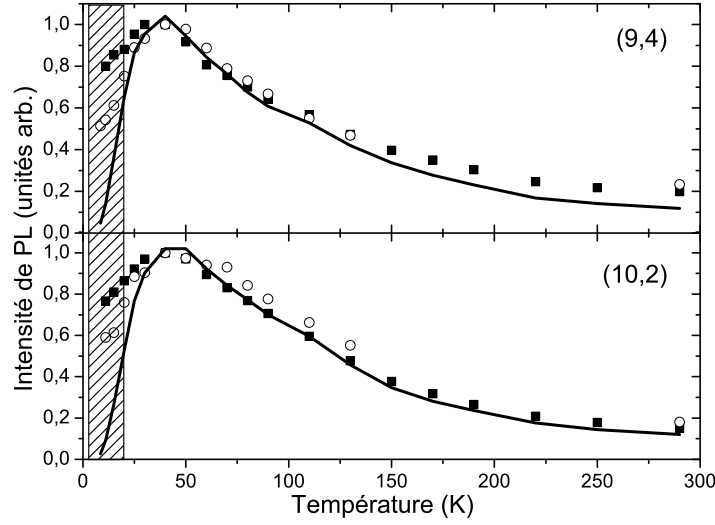


FIG. I.22 – Évolution de l'intensité de luminescence émise par un nanotube isolé en fonction la température. Les carrés sont les données extraites des mesures de PL résolues en temps (comme expliqué au paragraphe précédent) tandis que les cercles sont obtenus en appliquant la même procédure à des mesures de PL stationnaires effectuées sur le même échantillon, en conservant la même distribution de taille. On constate un très bon accord entre les deux séries de données à “haute” température. A basse température (zone grisée), l'écart peut s'expliquer par un problème de contrôle de la température entre 10 et 20 K sur le dispositif de PL résolue en temps.

les expériences réalisées sur tube unique font apparaitre des dynamiques mono-exponentielles [73]. Dans ces conditions, la répartition initiale de population entre  $|\psi_{ex}^2\rangle$  et  $|\psi_{ex}^1\rangle$  n'intervient plus dans la dynamique et l'évolution de la population sur le niveau brillant est donnée par :

$$n_2(t) = \frac{C}{1 + e^{\Delta/kT}} e^{-\gamma_0 t} \quad (\text{I.4})$$

avec

$$\gamma_0(T) = \frac{\gamma_R(T)}{1 + e^{\Delta/kT}} + \gamma_{NR}(T) \quad (\text{I.5})$$

quant à la PL intégrée, elle est donnée par :

$$I_{PL}(T) \propto \frac{\gamma_R(T)}{\gamma_0(T)} \frac{C}{1 + e^{\Delta/kT}} \quad (\text{I.6})$$

$C$  est une amplitude qui correspond aux conditions initiales et qui reflète le nombre d'excitons créés dans le système. Ce nombre dépend du coefficient d'absorption sur  $S_{22}$  et du rendement de conversion interne  $S_{22} \rightarrow S_{11}$ . Nous supposons que  $C$  est indépendant de la température. Par ailleurs, la variation de  $\gamma_R$  avec la température est donnée, pour un système uni-dimensionnel, par :  $\gamma_R(T) = \Gamma_0 \sqrt{\frac{\delta}{kT}}$ . Elle traduit la répartition thermique de la population dans et en dehors de la fenêtre radiative. Les paramètres auxquels on accède expérimentalement sont  $\gamma_0(T)$  et  $I_{PL}(T)$ .

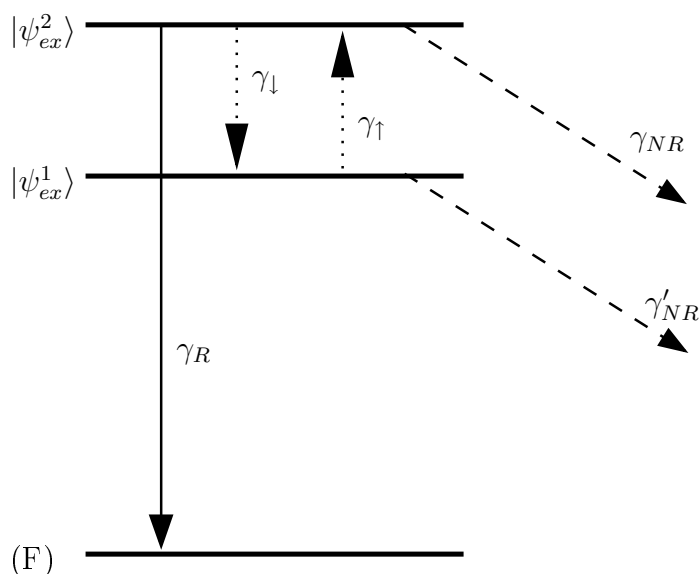


FIG. I.23 – Modélisation des états excitoniques par un système à trois niveaux. Seul le niveau supérieur est couplé radiativement au fondamental.

En ajustant les courbes  $I_{PL}(T)$  avec le modèle précédent (2 paramètres ajustables dont une amplitude globale), on peut déduire la valeur de  $\Delta$  écart énergétique entre les sous-niveaux excitoniques noir et brillant du niveau  $S_{11}$ . On trouve  $\Delta = 4.2 \pm 0.5$  pour la chiralité (9,4) et  $\Delta = 3.8 \pm 0.5$  pour la chiralité (10,2).

Ces valeurs correspondent aux bornes inférieures des prédictions théoriques [48, 77, 78]. Par ailleurs, il est important de souligner que la dépendance en  $T^{-1/2}$  de  $\gamma_R$  est indispensable pour pouvoir reproduire les courbes expérimentales. Le cadre théorique de l'exciton dans un nanotube semble donc adapté pour décrire nos expériences. Cependant on ne peut pas exclure complètement que l'état noir

soit lié à un niveau de défaut sur lequel l'exciton libre viendrait se piéger. La comparaison entre échantillons de nanotubes bruts et purifiés (potentiellement plus riches en défauts) ne fait pas apparaître de différence significative, ce qui renforce l'interprétation en termes de niveaux intrinsèques. Notons que d'autres démonstrations expérimentales de l'existence de cet état noir ont été proposées par une méthode consistant à le rendre partiellement brillant en appliquant un fort champ magnétique [75]. Des valeurs tout à fait comparables de l'écart énergétique noir/brillant ont été observées sur des échantillons d'origine tout à fait différente [76].

Notons enfin que  $\Delta$  est très faible devant  $kT$  à température ambiante, ce qui signifie que ces deux niveaux sont également peuplés à 300 K et que l'existence de cet état noir ne peut, à elle seule, expliquer le faible rendement de luminescence observé sur les nanotubes.

### 4.2.3 Dynamique de la recombinaison

L'analyse des traces temporelles permet également d'accéder à la loi d'évolution du taux de recombinaison intrinsèque  $\gamma_0$  en fonction de la température (Fig. (I.24)). On observe un comportement linéaire en température sur la gamme 40-300 K, puis un plateau voire une légère augmentation de  $\gamma_0$  à très basse température. L'expression (I.5) montre que  $\gamma_0$  est essentiellement dominé par les processus non radiatifs. En effet, le terme  $\gamma_R$  est pondéré par un facteur d'occupation qui est non négligeable à haute température uniquement, c'est-à-dire à des températures où  $\gamma_R \propto T^{-1/2}$  devient faible. Expérimentalement, le fait que  $\gamma_{NR}$  domine à toute température est confirmé par les valeurs du rendement quantique qui ne dépassent jamais quelques pourcents. Dans la suite nous négligerons donc la contribution radiative.

La dépendance en température observée sur  $\gamma_0$  est donc à rechercher dans les mécanismes non radiatifs. Ceux-ci sont typiquement des processus de diffusion vers des niveaux non radiatifs (grandes valeurs de  $K$ , autres symétries...) assistés par des phonons. Leur dépendance en température est donnée par le facteur d'occupation du mode de phonon impliqué dans le processus de diffusion dominant (celui qui permet d'assurer la conservation énergie/impulsion en couplant deux états excitoniques). A température suffisamment haute (i.e.  $\hbar\omega_{ph}/kT < 1$ , le facteur de Bose-Einstein se linéarise et on a :

$$\gamma_{NR} \approx \gamma_0(T) \approx \frac{\Gamma_{NR}^0}{e^{\hbar\omega_{ph}/kT} - 1} + \gamma_{NR}^0 \quad (\text{I.7})$$

$$\approx \Gamma_{NR}^0 \frac{kT}{\hbar\omega_{ph}} + \gamma_{NR}^0 \quad (\text{I.8})$$

où  $\gamma_{NR}^0$  représente les contributions non radiatives résiduelles à 0 K, non

activées par phonons.

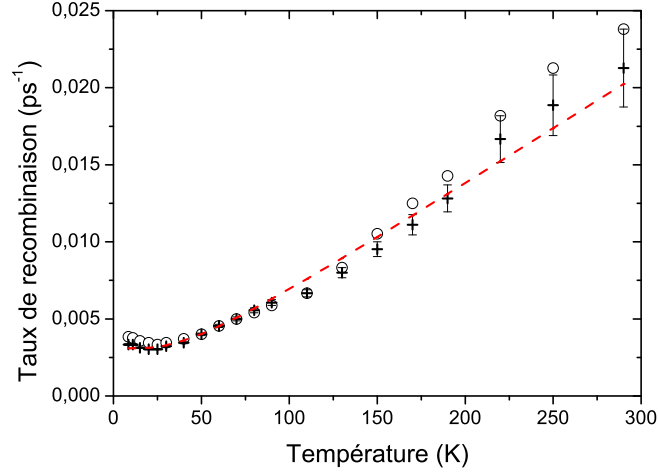


FIG. I.24 – Évolution du taux de recombinaison excitonique dans un nanotube isolé pour les tubes (9,4) (croix) et (10,2) (ronds). L'incertitude devient importante à haute température car la recombinaison intrinsèque devient comparable au taux de couplage entre tubes et la déconvolution est moins précise. La courbe pointillée est un fit des données par la formule (I.7).

En ajustant les données expérimentales, on obtient :  $\gamma_{NR}^0 = 3.1 \text{ ns}^{-1}$ ,  $\Gamma_{NR}^0 = 10 \text{ ns}^{-1}$  et  $\hbar\omega_{ph} = 4 \pm 1 \text{ meV}$ . L'énergie du phonon acoustique est essentiellement déterminée par le seuil d'activation des voies non-radiatives. Il s'agit donc d'un phonon acoustique de bas de bande dont l'énergie est imposée par les conditions de conservation impulsion/énergie lors de la diffusion entre les deux états excitoniques. Par ailleurs, on peut rendre compte de la légère remontée de  $\gamma_0$  à très basse température en envisageant que le taux non radiatif du niveau noir est légèrement plus grand que celui du niveau brillant. Reste la question de savoir quels sont les niveaux intermédiaires impliqués dans ces processus non radiatifs. Il n'est pas possible de répondre avec certitude à cette question avec les éléments dont nous disposons ici. Néanmoins on peut imaginer qu'il s'agisse de niveaux de défauts ou des états triplets excitoniques prévus par la théorie. La faible valeur du couplage spin/orbite dans les nanotubes expliquerait pourquoi  $\gamma_{NR} \ll \gamma_{\uparrow}, \gamma_{\downarrow}$ .

## 5 Spectroscopie de nanotubes uniques

Comme on l'a vu dans les sections précédentes, toutes les expériences menées sur des ensembles de nanotubes font apparaître de forts effets inhomogènes qui

s'expliquent par le fait que les tubes sont très sensibles à leur environnement local (atomes de surface). Dans les conditions décrites ci-dessus, ces moyennes concernent typiquement  $10^9$  tubes. Pour obtenir une image plus fine de la physique des nanotubes, il est clair que l'étude à l'échelle de l'objet unique représente une avancée considérable. Elle permet d'étudier un nano-objet caractérisé dans un environnement identifié, de faire varier ce dernier, d'appliquer diverses techniques sur le même objet, etc... Diverses techniques optiques sont applicables à l'échelle de l'objet unique. On peut citer la photoluminescence, les spectroscopies Raman et Rayleigh... Ces techniques peuvent être complétées par des mesures structurales telles que la diffraction électronique ou des mesures de transport (nanotubes contactés) sur la même molécule. C'est cette versatilité, appliquée à un seul et même objet, qui fait toute la richesse des études sur nano-objet unique.

## 5.1 Photoluminescence

Nous avons développé au laboratoire un microscope confocal cryogénique permettant d'étudier la photoluminescence ou la diffusion Raman à l'échelle d'une molécule unique et à basse température (cf. Fig. I.25). Ce microscope est basé sur l'utilisation d'un objectif de microscope à grande ouverture numérique et grande distance de travail. Combiné à un filtrage spatial de la lumière collectée, il permet d'étudier la réponse de l'échantillon à l'échelle d'un volume d'environ  $1\mu\text{m}$  de côté. Après dispersion spectrale dans un spectromètre commercial (complété par des filtres passe-bas (PL) ou coupe bande (Raman), destinés à éliminer la diffusion élastique du laser), la lumière est détectée par une caméra CCD refroidie par double étage Pelletier développée au laboratoire. Certaines expériences préliminaires ont été effectuées avec une photodiode à avalanche en mode comptage de photon. Dans l'attente d'un détecteur infra-rouge en cours de développement, nos études se sont limitées aux nanotubes de petit diamètre émettant à une énergie compatible avec les détecteurs à base de silicium.

Les mesures que nous avons faites à l'heure actuelle restent préliminaires et concernent un petit nombre de tubes (quelques dizaines) et sont limitées pour le moment par le problème de photoblanchiment. Nous présentons cependant ici ces résultats partiels dans la mesure où ils apportent une information qualitativement importante par rapport aux études sur ensembles et dans la mesure où ils correspondent à la voie que nous comptons développer dans le futur pour nos études sur les nanotubes.

Notre dispositif expérimental n'étant pas une sonde locale au sens nanométrique, il impose de travailler sur des échantillons dilués de sorte qu'on trouve un nanotube au maximum dans le volume d'étude. Nous avons essentiellement utilisés des échantillons de type nanotubes insérés dans une matrice de gélatine (cf. (1.2)) dans le régime de forte dilution. Un substrat est préalablement couvert d'un réseau de plots en or pour le repérage, permettant de revenir d'un jour à

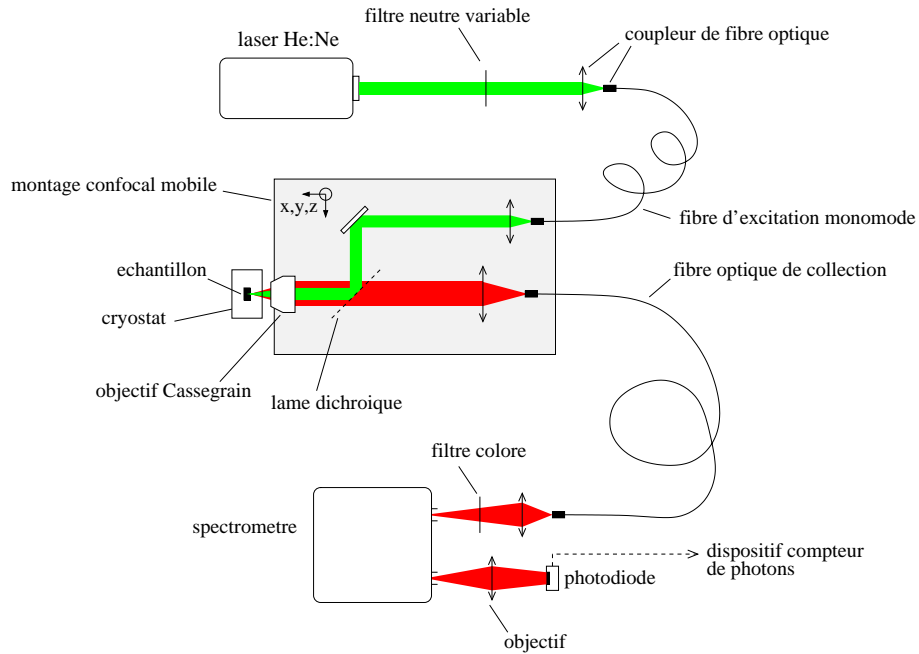


FIG. I.25 – Dispositif de micro-photoluminescence fibré.

l'autre sur le même nanotube. Par une technique de “spin-coating” nous formons sur ce substrat des films d'environ  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur qui représentent une densité surfacique de nanotubes inférieure à  $1\ \mu\text{m}^{-2}$ . L'échantillon est placé dans un cryostat lui-même monté sur des platines de translation à moteurs pas à pas permettant un positionnement avec une précision de l'ordre de 100 nm. La figure I.26 montre les performances du dispositif en termes de résolution spatiale pour la luminescence d'un nanotube. On notera que la symétrie circulaire de la tache de luminescence indique que le nanotube a une longueur inférieure à  $1\ \mu\text{m}$ , ce qui est compatible avec nos estimations par microscopie AFM qui indiquent des nanotubes d'environ 100 nm de longueur (les nanotubes sont coupés lors de l'étape de séparation des fagots à l'aide d'ultra-sons).

En balayant des surfaces importantes (jusqu'à  $100 \times 100\ \mu\text{m}$ ) on repère des zones lumineuses, sur lesquelles on effectue ensuite un balayage plus fin. Il arrive de rencontrer des objets dont l'extension dépasse notre résolution, ce qui peut correspondre à de grands agrégats de nanotubes. Ils présentent en général des spectres d'émission larges et non structurés.

Cependant, on trouve essentiellement des objets ponctuels (à notre échelle) dont les spectres d'émission sont très différents des spectres d'ensembles. Un exemple en est donné sur la Fig. I.27. On observe une largeur de raie de 0.8 meV, soit environ 30 fois plus petite que les largeurs de raies dans des ensembles à la même température. Ceci confirme la nature inhomogène des raies observées sur

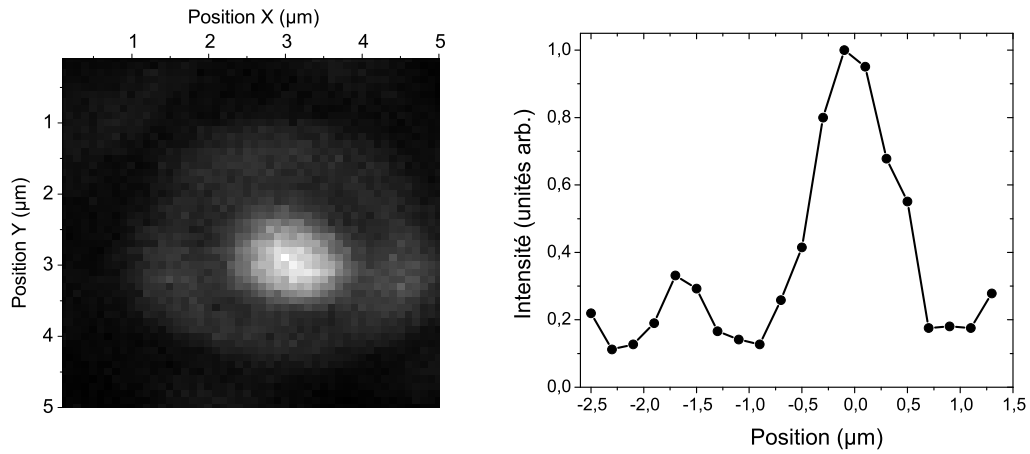


FIG. I.26 – Répartition spatiale d'intensité émise par un nanotube de carbone. La détection est à 980 nm et l'excitation à 700 nm. Il s'agit vraisemblablement d'un tube (8,3). A droite : section de cette image selon un diamètre. Le minimum secondaire correspond au premier anneau de diffraction de la tâche d'Airy (liée à l'ouverture de l'objectif).

les ensembles. Cette mesure est conforme à d'autres observations rapportées dans la littérature avec des profils de raie très variables et des largeurs s'échelonnant de 0.25 à 8 meV [79, 80]. Les fluctuations de l'énergie d'émission d'un nanotube pour une chiralité donnée sont vraisemblablement dues aux variations locales d'environnement et en particulier de constante diélectrique. A 50 K, nous avons mesuré des largeurs de raies de l'ordre de 5 meV. Le faible nombre de tubes que nous avons pu observer à cette température ne permet pas d'étayer cette valeur par une statistique fiable. Cependant si on se réfère aux études publiées par d'autres groupes [81, 82], il a été observé que, même pour des nanotubes uniques, les largeurs de raies peuvent être l'ordre de  $kT$ , ce qui est compatible avec la valeur que nous avons observée à 50 K.

Par ailleurs, il est à noter que ce spectre n'est pas stable dans le temps à l'échelle de la dizaine de secondes (Fig. I.28). On observe un phénomène de clignotement (chute brutale de l'intensité émise), qui présente à la fois un caractère réversible (à l'échelle de la minute) et irréversible (à l'échelle de la dizaine de minutes ou de l'heure, suivant les densités de puissance d'excitation utilisées). C'est ce phénomène de photoblanchiment qui limite nos investigations pour le moment. Ce clignotement s'accompagne d'un phénomène de diffusion spectrale, c'est-à-dire d'un décalage soudain de l'énergie d'émission. Ces deux phénomènes sont typiques dans les expériences de fluorescence de molécule



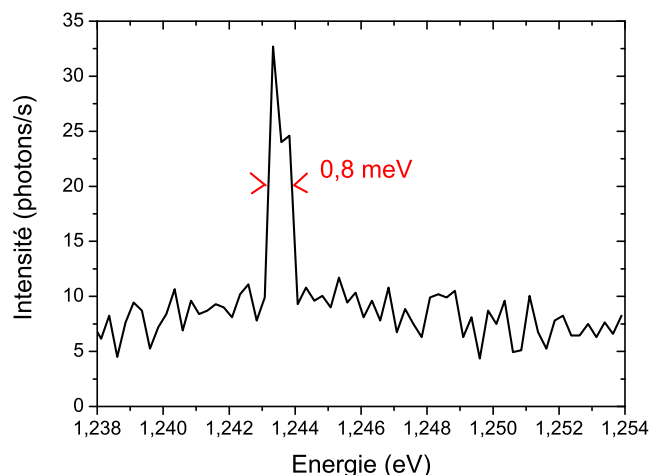


FIG. I.27 – Spectre d’émission d’un nanotube unique à basse température (10 K). L’excitation est à 700 nm.

unique. Ils sont souvent interprétés comme étant dus à de forts effets Stark induits par des porteurs de charges photocréés qui viennent se piéger dans le voisinage immédiat de la molécule. La dynamique de la diffusion spectrale traduit celle des cycles de piégeage/dépiégeage. Elle peut être activée par la température ou la densité de puissance d’excitation. [83].

## 5.2 Diffusion Rayleigh résonante

Les travaux décrits dans cette section ont été réalisés à l’occasion de mon séjour à l’Université de Columbia (USA) comme ‘*visiting scientist*’ dans l’équipe du Pr T. Heinz en 2006-07.

La technique de spectroscopie Rayleigh est basée sur la détection de la lumière diffusée de façon élastique par tout objet polarisable. L’efficacité du processus de diffusion étant proportionnelle au carré du volume du diffuseur, elle devient très faible pour une molécule ou un nano-objet et, comme elle n’est pas spécifique en longueur d’onde (diffusion élastique), elle n’est détectable que sur “fond noir”, c’est-à-dire si le nano-objet est suspendu dans l’air ou le vide. Ceci constitue une forte contrainte expérimentale ; en revanche, une fois ce problème de détectivité résolu, cette technique présente de nombreux avantages. Comme pour tout processus de diffusion, la diffusion Rayleigh est exaltée au voisinage des résonances électroniques ce qui permet de faire une spectroscopie des excitations électroniques au même titre que d’autres techniques telles que l’absorption ou la

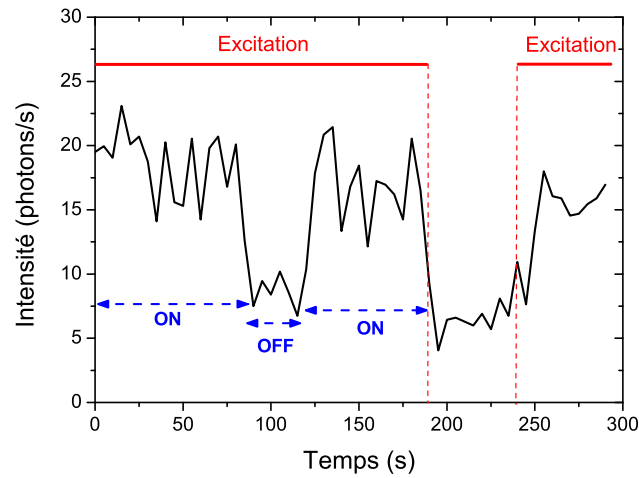


FIG. I.28 – Évolution temporelle de l'émission d'un nanotube unique. Émission à 997 nm ; excitation à 700 nm avec une densité de puissance de 15 kW/cm<sup>2</sup>. On observe des périodes de disparition totale et spontanée de l'émission à l'échelle de la minute. Ce phénomène reste réversible pendant quelques dizaines de minutes.

PLE. Par ailleurs, à la différence de la PL cette technique est sensible à tout type de tube (semi-conducteur ou métallique). Elle est par ailleurs très efficace (grande section efficace) et multi-canal : en utilisant une source de lumière blanche, on obtient en un seul spectre l'ensemble des résonances optiques. Enfin elle permet de sonder les excitations d'ordre élevé.

Plus quantitativement, on peut écrire la section efficace par unité de longueur de la diffusion Rayleigh par un objet cylindrique sous la forme [84] :

$$\sigma_R(\omega) = \frac{\pi^2}{16} \left( \frac{\omega}{c} \right)^3 d_t^4 |\epsilon(\omega) - 1|^2 \quad (\text{I.9})$$

On notera la dépendance en fréquence qui comporte un effet en  $\omega^3$  commun aux processus de diffusion de la lumière pour un objet unidimensionnel et un effet résonnant à travers la constante diélectrique. Contrairement à l'absorption, la diffusion Rayleigh fait intervenir parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique. Un objet transparent a aussi une signature Rayleigh.

Le dispositif que nous avons utilisé (cf. Fig.(I.29)) est basé sur une source de lumière blanche de forte brillance (nécessaire du fait de la petite taille de l'objet et donc de la faible section efficace de diffusion) obtenue par couplage d'un laser femto-seconde à une fibre optique non linéaire micro-structurée. On obtient un spectre quasi-continu entre 420nm et 1200 nm au moins. On focalise ce faisceau

sur les échantillons grâce à un objectif de microscope et on recueille la lumière diffusée grâce à un second objectif dans une configuration à 90 degrés. La lumière recueillie est alors dispersée par un spectromètre et intégrée sur une caméra CCD. On détecte en parallèle une fraction du faisceau source ce qui permet de corriger en temps réel les fluctuations spectrales de la source.

Cette technique très féconde a permis de réaliser de nombreuses expériences dans divers domaines : en effet, elle permet un repérage spatial rapide des nanotubes et l'identification de leur chiralité. Cette identification est basée sur une technique assez similaire à celle décrite dans la section 3.1 : la reconnaissance de motifs dans les cartes représentant les énergies de transition pour différentes chiralités, par exemple des cartes  $S_{44}/S_{33} = f(S_{44})$ , et la comparaison avec des modèles théoriques. Notons que nous avons réalisé l'ancrage du réseau de points en mesurant directement la structure cristalline de certains tubes par microscopie électronique en mode diffraction [86]. Il en résulte une table de valeurs empiriques qui permet de déduire l'identité d'un nanotube, i.e. ses indices  $(n, m)$  à partir des énergies de transition  $S_{33}$  et  $S_{44}$  mesurées par diffusion Rayleigh. Cette table n'est valable, *a priori* que dans une gamme de diamètres restreinte autour de 2 nm.

Une fois le nanotube repéré spatialement et identifié spectralement, il est ensuite possible de le transférer sur un substrat et de l'insérer dans divers dispositifs (transistors, dispositifs de déformation mécanique...) et de réaliser tout type de mesure sur un nanotube unique parfaitement caractérisé et ainsi de vérifier des prédictions théoriques fines. On peut citer, parmi d'autres travaux, l'étude de l'effet de déformation trigonale [86], de l'effet d'écrantage diélectrique [58], des propriétés mécaniques (mesure de module d'Young, modification de la structure de bande sous une déformation contrôlée) [65] ou encore propriétés de transport : ouverture d'un minigap pour les tubes métalliques chiraux, cas des nanotubes armchair [66]...

La clé de ces expériences réside dans le fait de pouvoir disposer d'échantillons de nanotubes suspendus sur une fente plus large que le faisceau laser (typiquement 1 à 2  $\mu\text{m}$ ). Ces échantillons sont obtenus par croissance CVD de nanotubes longs (typiquement 100  $\mu\text{m}$ ) sur un substrat de silicium à travers lequel une fente débouchante de 30  $\mu\text{m}$  de large a été préalablement obtenue par gravure chimique. Ces échantillons sont fabriqués dans l'équipe du Pr J. Hone à Columbia. Les nanotubes obtenus se présentent sous forme de petits fagots ou de tubes individualisés dont le diamètre est de l'ordre de 2 nm. En déviant, avant le spectromètre, le faisceau de lumière diffusée vers une caméra (type webcam), on peut "voir" les nanotubes (cf. Fig.I.30) et repérer leur position grâce à une platine de micropositionnement. Par ailleurs, la dépendance en  $d_t^4$  de la section efficace de diffusion permet de distinguer très facilement les nanotubes uniques des fagots. En effet, même pour un fagot de 2 nanotubes, l'intensité diffusée augmente de plus d'un facteur 10. Ce diagnostic est très précieux car il reste difficile à établir par d'autres techniques (AFM, SEM...). Par ailleurs, la grande sensibilité de la

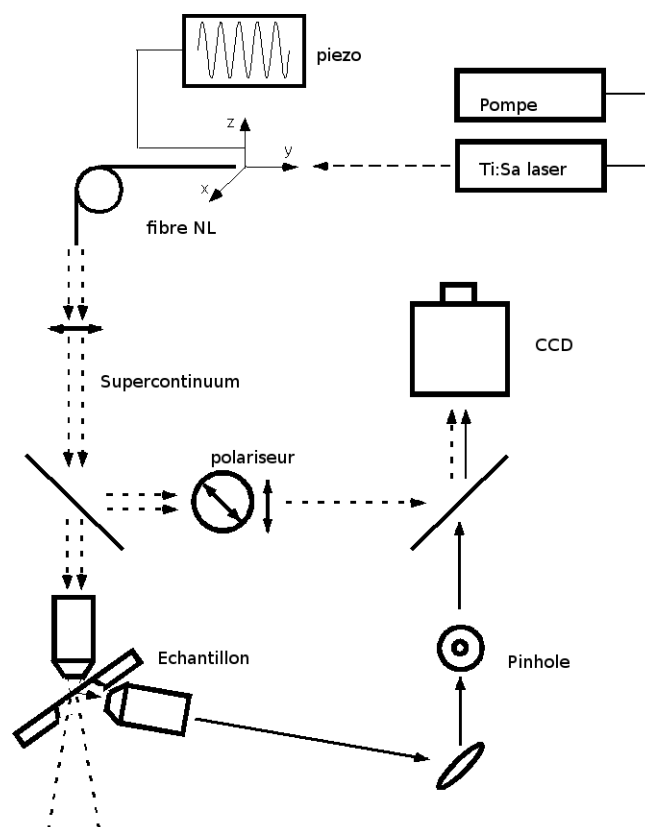


FIG. I.29 – Dispositif expérimental pour l'étude de la diffusion Rayleigh.

diffusion Rayleigh permet de savoir qualitativement si le nanotube a été “pollué” lors de la croissance (gangue de carbone amorphe...)

La Fig. I.31 présente des spectres de diffusion rayleigh typiques pour des nanotubes semi-conducteurs ou métalliques, pour une polarisation de lumière incidente parallèle aux nanotubes. Ces spectres ont été corrigés de la dépendance systématique en  $\omega^3$  de façon à faire ressortir les résonances du matériau ; On observe une série de raies asymétriques, qui correspondent aux transitions optiques autorisées dans chaque type de tubes. Pour des diamètres de l'ordre de 2 nm et pour une fenêtre de détection de 400 nm à 1000 nm, on observe typiquement les transitions  $S_{33}$  et  $S_{44}$  des nanotubes semi-conducteurs et les transitions  $M_{11}$  et  $M_{22}$  des nanotubes métalliques. Les résonances de ces derniers sont dédoublées du fait de l'effet de déformation trigonale (cf. (2.3), [85,86]), ce qui permet de reconnaître rapidement les nanotubes métalliques. Notons cependant que ce dédoublement disparaît pour les nanotubes *armchair*.

Suivant les conditions de croissance, on observe également des configurations originales comme des fagots incomplets (cf. Fig.I.32), des jonctions en Y, ou des changements de chiralité. En moyenne, la permanence cristallographique est

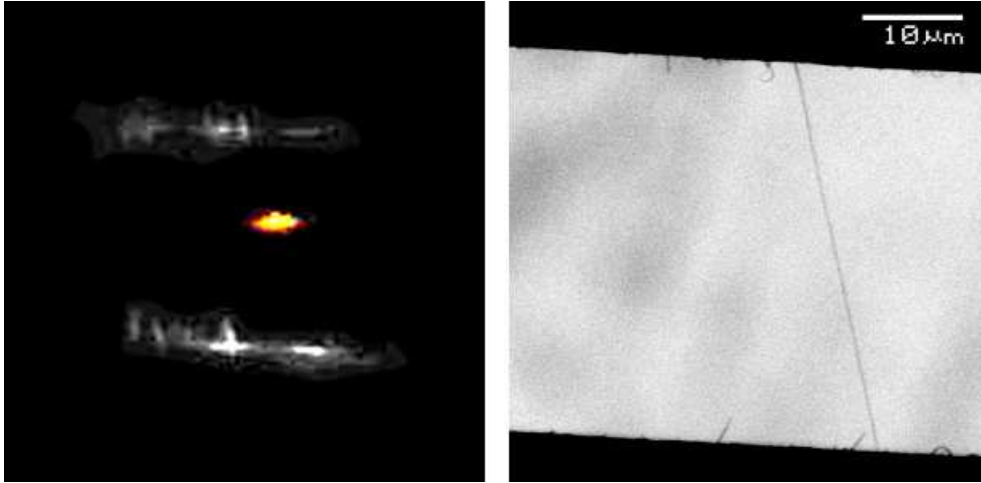


FIG. I.30 – Visualisation directe de la diffusion Rayleigh de l'échantillon ; on reconnaît les bords de fente et au centre un point lumineux correspondant à une portion de nanotube au point focal de l'objectif de microscope. A droite : image du même échantillon par microscopie électronique à balayage ; on distingue un nanotube traversant la fente.

excellente. Sauf cas particulier, on observe la même signature spectrale tout le long du tube (100  $\mu\text{m}$  ou plus).

### 5.2.1 Bandes latérales et excitons

Nous avons appliqué cette technique pour étudier les bandes latérales de phonons observables sur certains nanotubes et approfondir la description des excitons en particulier pour les transitions de haute énergie [17]. La figure I.33 détaille le spectre de diffusion Rayleigh de nanotubes semi-conducteurs. Grâce au très bon rapport signal/bruit du dispositif de spectroscopie Rayleigh, on observe en plus des deux résonances électroniques principales des bandes latérales anti-Stokes décalées d'environ +200 meV, dont l'intensité est d'environ 10% de celles des résonances principales. Ces bandes latérales ont été observées sur de nombreux nanotubes de chiralité différente. Le décalage spectral par rapport à la bande principale est toujours le même : 200 meV. Cette énergie est typique des modes de phonons optiques, que l'on peut observer en spectroscopie Raman par exemple. Un phénomène similaire a été observé par des techniques d'excitation de la photoluminescence : une bande latérale à 200 meV de la bande  $S_{11}$  est observée sur les spectres de PLE [87, 89, 90].

L'observation simultanée de la bande Stokes en PL et anti-Stokes en PLE sur des échantillons enrichis en chiralité (6,5), a permis de montrer que ces bandes latérales correspondent à une quasi-particule formée d'un exciton noir et d'un

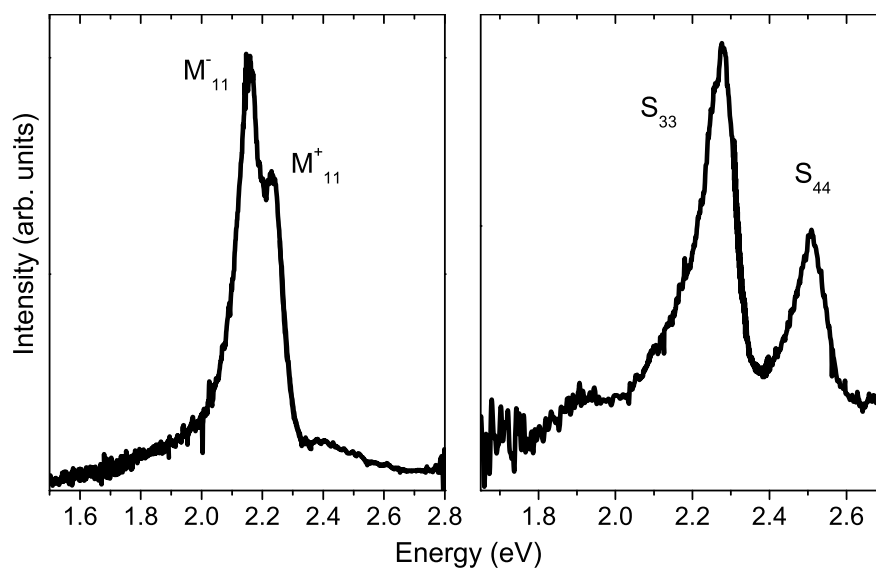


FIG. I.31 – Spectre de diffusion Rayleigh d'un nanotube métallique (à gauche) et semi-conducteur (à droite). On observe le dédoublement de la raie métallique due à la déformation trigonale.

phonon [88]. Contrairement à ce que pourrait laisser accroire l'écart énergétique de 200 meV, ce ne sont pas les phonons optiques de centre de zone qui entrent en jeu dans le processus des bandes latérales, mais plutôt ceux de bord de zone dont l'énergie est de l'ordre de 170 meV. En effet les positions asymétriques des bandes latérales Stokes et anti-Stokes montrent clairement que la partie excitonique de cette quasi-particule provient d'excitons noirs de type  $|\psi_{ex}^{3,4}, K\rangle$ , c'est-à-dire non couplés à la lumière car possédant une impulsion non nulle en bas de bande (cf. (2.5)) et qui ont une énergie légèrement supérieure à l'exciton brillant. Ces phonons de bord de zone sont ceux responsables des bandes D et 2D dans les composés carbonés. Ainsi, en mesurant simultanément le spectre de diffusion Rayleigh et de le spectre Raman 2D, il est possible de déterminer pour chaque chiralité l'écart d'énergie entre les excitons de type  $|\psi_{ex}^2, K=0\rangle$  (brillant) et  $|\psi_{ex}^{3,4}, K\rangle$  (noirs). On trouve expérimentalement un écart de l'ordre de 30 meV en accord avec les premières estimations de [88], bien plus grand que l'écart entre les états  $|\psi_{ex}^{1,2}, K=0\rangle$  déterminés dans la partie (4.2). Ces ordres de grandeur sont bien prédits par la théorie [45].

Cette théorie permet aussi d'avancer quelques hypothèses pour expliquer pourquoi les bandes latérales de phonon sont prééminantes pour certaines chiralités et très faibles voire indétectables pour d'autres. Il a été montré que le critère principal pour comprendre l'intensité de ces bandes latérales est la densité d'états jointe associée à la quasi-particule exciton-phonon. Comme la bande de phonons est essentiellement plate en bord de bande, seuls les excitons ayant eux-même

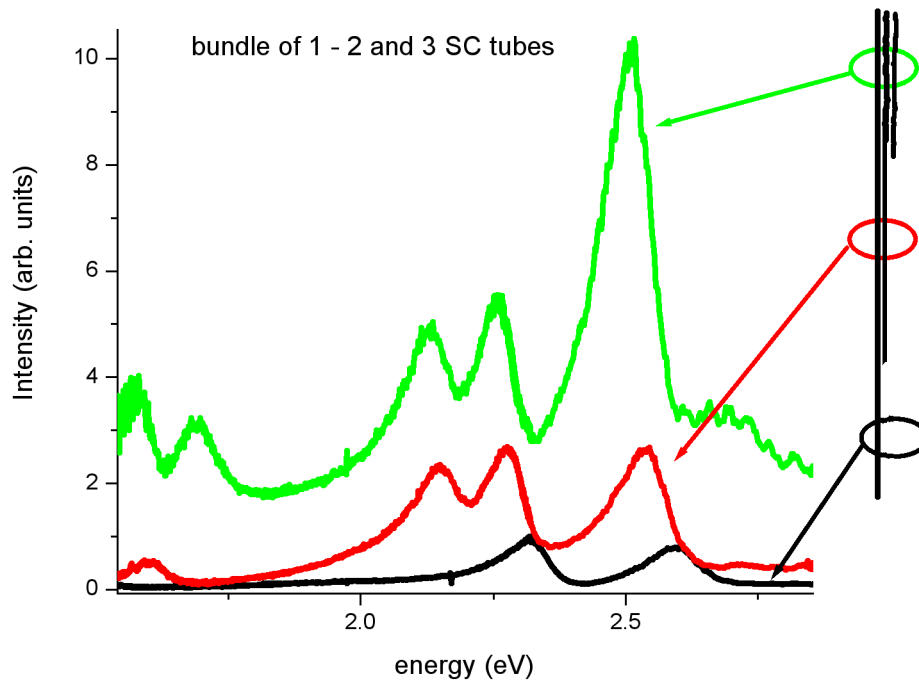


FIG. I.32 – Spectre de diffusion Rayleigh d'un fagot constitué de 3 nanotubes de longueur différente. Ce type de configuration permet d'étudier les effets d'écrantage entre nanotubes (décalage vers le rouge des raies dans un fagot) [58]. Dans la portion intermédiaire, seuls deux nanotubes subsistent puis un seul dans la portion inférieure.

une faible dispersion, c'est-à-dire une forte masse effective, pourront se coupler efficacement aux phonons. Plus précisément, plus la bande excitonique est plate, plus grand sera le nombre d'états mixtes ayant un vecteur d'onde total dans la fenêtre optique.

Notons cependant que dans le cas de la spectroscopie Rayleigh, un autre effet peut moduler l'intensité des bandes latérales, qui pourrait être qualifié d'amplification non résonnante. En effet, comme la section efficace de diffusion Rayleigh fait intervenir le carré du module de la constante diélectrique, il peut apparaître des termes croisés entre une contribution non résonante et la contribution des bandes latérales qui exaltent l'amplitude relative de cette dernière.

L'originalité de notre observation réside dans le fait que, contrairement à l'ensemble des autres travaux publiés à ce jour sur ce sujet, nos observations ont été faites sur les transitions de haute énergie ( $S_{33}$  et  $S_{44}$ ) de nanotubes

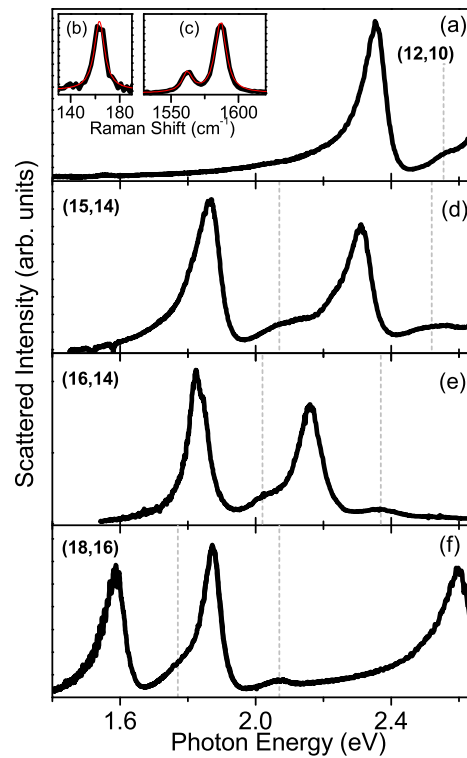


FIG. I.33 – Spectres de diffusion Rayleigh de nanotubes semi-conducteurs individuels suspendus. On observe pour chaque résonance électronique une bande latérale d'amplitude relative 0.1 décalée de 200 meV vers le bleu. Inset : Spectre de diffusion Raman pour le nanotube (12,10). La forme de la bande G confirme le caractère semi-conducteur du nanotube et l'énergie du mode RBM est parfaitement compatible avec le diamètre associé aux indices chiraux déduits de la diffusion Rayleigh.

de plus grand diamètre. Or ces bandes latérales de phonons sont, comme le montrent aussi bien les travaux théoriques qu'expérimentaux, intimement liées à la nature excitonique de la transition. Ainsi, nous apportons la preuve du caractère excitonique des transitions électroniques de haute énergie dans les nanotubes de carbone. Cette conclusion n'avait rien d'évident a priori puisque ces niveaux électroniques se superposent au continuum d'états dus aux excitons de basse énergie, ce qui laissait présager l'instabilité des excitons de haute énergie. Plusieurs indices expérimentaux allaient d'ailleurs dans ce sens. Par exemple, il a été montré par des expériences pompe-sonde que la durée de vie des états de haute énergie est environ un ordre de grandeur plus faible que celle des états  $S_{11}$  [18, 92]. Par ailleurs, des expériences de spectroscopie Raman résonante réalisée récemment sur des nanotubes de grand diamètre ont permis de mesurer l'énergie des transitions de haute énergie pour un grand nombre de chiralités. Il



apparaît que, une fois corrigées des dépendances en angle chirale, les énergies de transitions obtenues ne sont pas compatibles avec les lois d'échelle prévues par la théorie et vérifiées pour les transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$  [93, 94]. Les auteurs de ces travaux ont attribué cet effet au fait que les transitions de haute énergie seraient de type bande à bande ou du moins auraient un caractère excitonique atténué comparativement aux transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$ .

Nos observations sur les bandes latérales de phonons ne vont pas dans ce sens, puisqu'une bande latérale prononcée est la signature d'une transition de type excitonique, comme expliqué plus haut. Aussi pour renforcer notre analyse, avons nous mené une étude détaillée des profils de raies, en comparant les capacités d'un modèle bande à bande et d'un modèle excitonique à reproduire les profils de résonance électroniques de nos spectres Rayleigh. La difficulté principale réside dans le fait que la diffusion Rayleigh est sensible à la fois aux parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique (eq. (I.9)), ce qui oblige à inclure dans le modèle des contributions non résonantes des nanotubes mais aussi, éventuellement, de l'environnement. Pour modéliser les transitions excitoniques, nous avons utilisé un profil Lorentzien tel que la susceptibilité diélectrique complexe s'écrive :  $\chi(\omega) = \chi_1 + i\chi_2 \propto [(\omega_0 - \omega) - i\gamma/2]^{-1}$  où  $\gamma$  est un élargissement effectif. Pour modéliser la réponse liée à des transitions bande à bande dans un objet unidimensionnel, nous avons calculé la partie imaginaire de la susceptibilité via la densité d'états jointe, en supposant que chaque état  $|\mu, k\rangle$  contribue avec le même élément de matrice à la polarisabilité et possède une largeur naturelle  $\gamma$  [95]. On obtient  $\chi_2(\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} \frac{\sqrt{\eta + \sqrt{1 + \eta^2}}}{\sqrt{1 + \eta^2}}$ , où  $\eta = \frac{\omega - \omega_0}{\gamma}$ . La partie réelle est calculée par transformée de Kramers-Kronig. En pratique, pour éviter les problèmes numériques soulevés par cette opération et pour un élargissement faible devant le "gap", on peut obtenir la partie réelle par convolution de  $\chi_1(\omega)$  sans élargissement avec une lorentzienne de largeur  $\gamma$ . L'intensité du signal Rayleigh est alors obtenue (pour le modèle excitonique, comme pour le modèle bande à bande) par la formule (I.9), en ajoutant à la constante diélectrique une contribution non résonante réelle indépendante de la fréquence. Cette contribution non résonante joue sur l'asymétrie des raies et varie significativement d'un tube à l'autre (tout comme l'allure expérimentale des spectres). Nous attribuons cet effet à des pollutions involontaires des nanotubes par une gangue de carbone amorphe lors de la synthèse.

Le résultat des simulations est présenté sur les Figures I.34.

Il apparaît clairement que le fit par un modèle lorentzien, c'est à dire une description excitonique des transitions  $S_{33}$  et  $S_{44}$  est plus adapté. On remarque en particulier que le modèle bande à bande surestime systématiquement l'aile bleue de la résonance. Ceci traduit le profil asymétrique des singularités de van Hove de la densité d'états jointe. On peut chercher à raffiner le modèle en prenant en compte la contribution non résonante due aux transitions adjacentes.

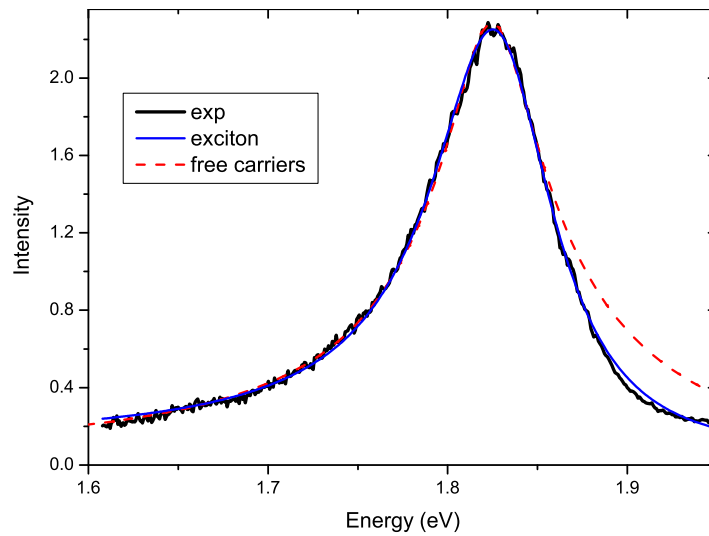


FIG. I.34 – Spectre de diffusion Rayleigh pour une transitions  $S_{33}$  d'un nanotube semi-conducteur individuel suspendu (courbe noire) et son ajustement par le modèle excitonique (courbe bleue) et bande à bande (pointillés rouges).

Le résultat ne change qu'à la marge : le modèle lorentzien reste clairement plus adapté et l'aile bleue n'est pas efficacement corrigée.

Ces ajustements par un modèle excitonique donnent un élargissement de l'ordre de 80 meV. Il est intéressant de noter que cette valeur reste faible devant l'énergie de liaison de l'exciton qui est de l'ordre de 400 meV [14] et est donc parfaitement compatible avec la stabilité de ce dernier. Notons enfin que cette largeur est compatible avec les temps de vie mesurés sur les niveaux excités par des techniques résolues en temps, de l'ordre de 50 à 100 fs soit quelques dizaines de meV [18, 92].

Toutes ces analyses renforcent l'hypothèse excitonique pour les transitions de haute énergie dans les nanotubes de carbone. Malgré des temps de vie relativement brefs, dus au couplage avec le continuum des bandes inférieures, ces excitons subsistent grâce à leur exceptionnelle énergie de liaison. Ce résultat est à rapprocher de l'existence de contributions excitoniques dans les transitions optiques de nanotubes de carbone métalliques [96]. Là encore, des excitons sont observés malgré un couplage vers un continuum d'états non liés. Ceci renforce l'image très particulière de la physique des nanotubes en tant qu'objets unidimensionnels, avec des interactions coulombiennes très peu écrantées qui altèrent profondément les prédictions faites par les modèles à électrons indépendants.

## 6 Matériaux composites

### 6.1 Transfert d'excitation et photoluminescence

La très forte interaction des nanotubes avec leur environnement, dont on a vu certaines conséquences dans les paragraphes précédents, peut être mise à profit pour générer de nouvelles fonctionnalités dans des matériaux composites. Le principe général de ces travaux consiste à greffer sur un nanotube une molécule organique qui sert d'antenne pour collecter la lumière et qui puisse ensuite transférer l'énergie recueillie vers le nanotube. On exploite alors les propriétés spécifiques de celui-ci (par exemple ses propriétés de transport) pour diverses applications. Cette technique a l'avantage de contourner une difficulté récurrente lorsqu'il s'agit de travailler avec des ensembles de nanotubes, à savoir l'inévitable dispersion en diamètre et angle chiral des échantillons et donc la dispersion des propriétés, en particulier optiques. Par exemple sur des échantillons de nanotubes de type HiPCO les transitions optiques  $S_{22}$  couvrent presque tout le domaine visible. En greffant les nanotubes avec une molécule ayant une bande d'absorption à une longueur d'onde bien définie, on va pouvoir exciter tous les nanotubes, quelle que soit leur géométrie, avec une seule et même radiation. Les applications envisagées à long terme peuvent concerner le tri et la séparation de nanotubes [99] ou encore les applications à la biologie [97]. Ce même principe est intéressant pour la mise au point de nouvelles générations de cellules photovoltaïques ou photoconductives [91], certains travaux ayant déjà démontré des rendements tout à fait intéressants [98].

Nous nous sommes intéressés au système nanotube/porphyrine. Cette molécule possède en effet les caractéristiques physico-chimiques requises. Sa structure moléculaire (cf. Fig. I.35), en particulier le caractère aromatique de l'ensemble du macrocycle est favorable à un greffage de type " $\pi$ -stacking", c'est-à-dire relativement peu perturbateur pour le nanotube (par opposition aux greffages covalents qui perturbent notablement les propriétés des nanotubes). Ce greffage repose sur les interactions de Van der Waals entre les cycles aromatiques de la molécule et les liaisons  $\pi$  du nanotube. Les complexes nanotubes/porphyrines sont obtenus en jouant sur les affinités relatives de la porphyrine et du nanotube pour le solvant. Nous avons travaillé en particulier sur des solutions aqueuses grâce à une version hydrosoluble de la porphyrine - la 5,10,15,20-tetrakis(4sulfonatophenyl) porphyrine (TTPS) - qui joue alors aussi le rôle de surfactant permettant de stabiliser les suspensions de nanotubes. Par ailleurs, cette molécule, proche dérivé de la chlorophylle, est connue pour ces propriétés optiques ; elle est impliquée dans les systèmes biologiques dans des processus de transfert d'énergie photo-assistés (type photosynthèse) et est utilisée comme marqueur fluorescent de protéines.

Dans ce système nous avons pu observer pour la première fois le couplage entre la porphyrine et le tube grâce à la signature de luminescence dans le proche

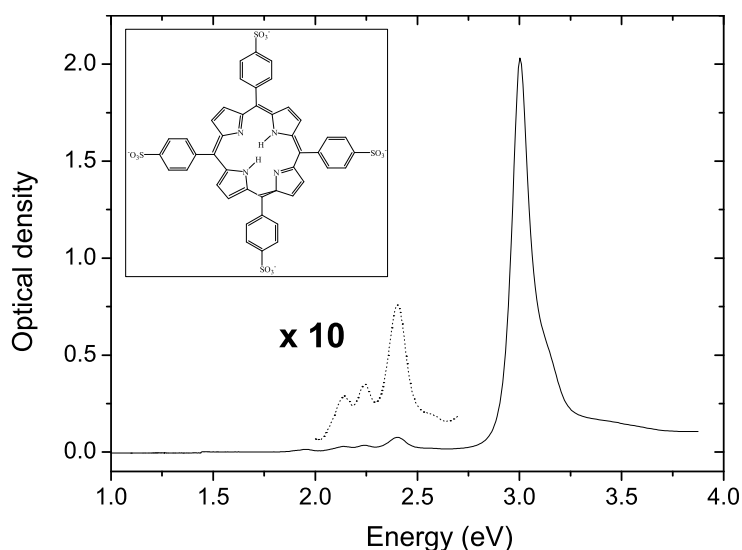


FIG. I.35 – Spectre d'absorption de la porphyrine TPPS en solution aqueuse à pH 8. En pointillés, la contribution des bandes Q grossie 10 fois. Insert : Structure chimique de la molécule TPPS. Les groupes phényles ne sont pas coplanaires.

infrarouge des nanotubes, correspondant à la recombinaison des excitons  $S_{11}$ . C'est un des très rares exemples de complexes nanotube/molécule permettant d'observer la luminescence caractéristique des nanotubes résultant d'un transfert d'énergie [100].

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de TPPS est présenté sur la Fig. I.35. Ce spectre est dominé par une bande d'absorption très intense dans le bleu vers 3 eV, appelée bande de Soret. On note également une structure environ 20 fois plus faible constituée de plusieurs raies au voisinage de 2.2 eV : les bandes Q. La porphyrine ne présente aucune signature spectrale dans le proche infrarouge. Son spectre de luminescence présenté sur la Fig. I.36 fait apparaître une série de raies vers 1.8 eV qui correspondent aussi aux bandes Q. Le décalage Stokes observé entre la PL et l'absorption est une signature de l'effet Franck-Condon bien connu dans ces systèmes moléculaires : les transitions optiques entre le fondamental et les bandes Q sont plus favorables pour les niveaux vibrationnels  $n > 0$ .

Le complexe nanotube/porphyrine présente des caractéristiques spectrales assez différentes (cf. Fig. I.37.b, pointillés) : la bande de Soret est décalée vers le rouge d'environ 120 meV tandis que des raies supplémentaires apparaissent correspondant aux transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$  des nanotubes. Le décalage vers le rouge de la bande de Soret peut s'expliquer par un réarrangement conformationnel de la molécule en interaction avec le nanotubes, dans un mécanisme similaire à celui rapporté pour des porphyrines déposées sur un substrat [101]. Ce décalage

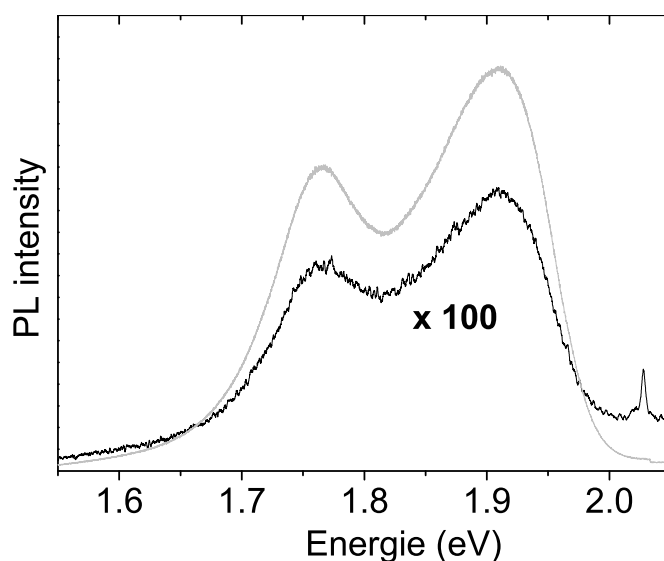


FIG. I.36 – Spectre de photoluminescence (PL) de molécules de porphyrine libres (courbe grise) ou greffées à des nanotubes (courbe noire, X100). On notera l'effondrement de l'intensité de PL des porphyrines greffées signe du transfert d'énergie vers les nanotubes.

spectral est une signature de l'interaction effective des porphyrines avec les nanotubes. On constate par ailleurs la réapparition d'une bande de Soret à 3 eV correspondant à la porphyrine libre lorsque celle-ci est placée en excès dans la solution. Un spectre de photoluminescence de ce complexe montre un effondrement de la luminescence intrinsèque de la porphyrine avec une réduction d'environ deux ordres de grandeur de la PL des bandes Q (Fig.I.36), qui peut s'expliquer par un transfert d'excitation des porphyrines vers les nanotubes. En revanche, la luminescence caractéristique des transitions  $S_{11}$  des nanotubes dans le proche infrarouge est préservée.

Le phénomène le plus démonstratif du transfert d'énergie s'opérant dans le complexe nanotube/porphyrine, s'observe dans les expériences de PLE (Fig.I.37). On observe en effet que la PL des nanotubes est exaltée (de plus de 500%) pour une excitation en résonance avec la bande de Soret des porphyrines. Plus précisément, un spectre de PLE montre que c'est bien la bande basse énergie de la bande de Soret qui procure le maximum de signal au niveau des nanotubes [22]. Comme expliqué plus haut ce décalage vers le rouge de la bande de Soret s'interprète comme une signature du couplage entre la porphyrine et les nanotubes, effet qui est confirmé par les mesures de PLE. De plus les spectres de PLE des nanotubes seuls ne présentent pas de résonance significative dans cette région spectrale, confirmant le rôle spécifique du couplage porphyrine/nanotube.

La démonstration de ce transfert d'énergie dans des nanotubes greffés ouvre

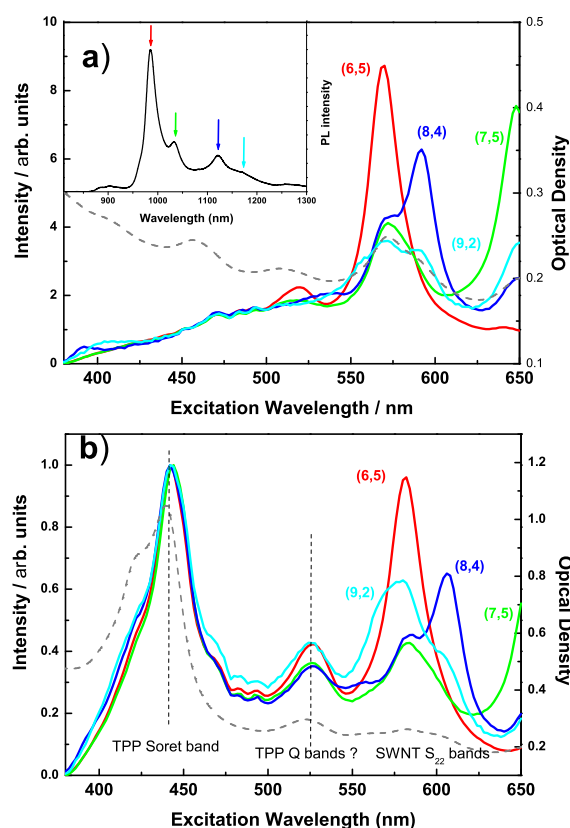


FIG. I.37 – a) Spectre d'excitation de la photoluminescence d'une suspension de nanotubes, pour différentes énergies de détection repérées par les flèches de couleur sur le spectre de PL non résonante (inset). Chaque énergie de détection correspond à la réponse prépondérante d'une famille chirale spécifique indiquée sur le graphe. b) Mesures similaires sur un échantillon de nanotubes fonctionnalisés par des porphyrines. Une bande supplémentaire commune à toutes les chiralités apparaît vers 442 nm. Elle démontre le transfert d'énergie entre la molécule de porphyrine et le nanotube. A plus basse énergie, on trouve une raie potentiellement due à l'absorption sur les bandes Q des porphyrines, puis les bandes excitoniques S<sub>22</sub> de chaque famille chirale.

la voie à de nombreuses applications. Nous travaillons actuellement à mieux comprendre la nature et la dynamique des processus microscopiques à l'œuvre dans ce transfert (mécanisme de transfert de charge, Dexter, Foerster, ...) grâce à des expériences combinant des mesures à basse température et des mesures résolues en temps. Grâce à des mesures pompe-sonde à deux couleurs, nous mettons en évidence les états électroniques impliqués dans ce transfert ainsi que les temps caractéristiques associés à chacune des étapes de la conversion interne d'énergie. En parallèle nous travaillons à améliorer l'efficacité de ce transfert

en améliorant le complexe moléculaire. Une voie prometteuse semble être la réalisation du greffage des nanotubes dans des micelles servant de micro-réacteurs. Une variante non hydrosoluble de la porphyrine est alors utilisée pour favoriser son insertion dans les micelles et sa probabilité de réaction avec les nanotubes. Les premiers échantillons ainsi obtenus présentent une bien meilleure stabilité dans le temps ainsi qu'une efficacité de transfert d'énergie fortement améliorée [23].

## 7 Conclusions et perspectives

Dans ce mémoire, qui retrace -à travers nos contributions- l'état des connaissances sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone, apparaissent les progrès considérables effectués au cours des dernières années à la fois dans la maîtrise des échantillons et dans la compréhension microscopique de la photophysique des nanotubes. Les développements théoriques pour décrire les nanotubes de carbone se sont énormément enrichis et affinés et constituent désormais un cadre solide pour interpréter des effets de plus en plus fins. Les études menées à l'échelle femto-seconde permettent aussi d'avoir une bonne compréhension de la dynamique des excitations optiques dans ces systèmes. Par ailleurs, la spectroscopie optique des nanotubes est une technique qui a atteint la maturité nécessaire pour être utilisée en routine pour du diagnostic fin, rapide et non invasif de structures carbonées : détermination des indices chiraux des nanotubes, composition des échantillons, contraintes mécaniques et interactions avec l'environnement peuvent être sondées par les diverses techniques optiques présentées dans ce mémoire.

Dès à présent de nouveaux champs de recherche se développent autour de ces acquis. Nous en privilégierons trois qui se déclinent autour d'une description plus fine des propriétés intrinsèques des nanotubes, des applications de ces derniers dans divers matériaux ou dispositifs fonctionnels et enfin l'exploration d'autres types de nanostructures carbonées, en particulier le graphène.

L'image des nanotubes qui résulte des études présentées dans ce mémoire est celle d'un nano-objet fortement marqué par son caractère uni-dimensionnel -morphologique et quantique- et en forte interaction avec son environnement. Pour aller plus avant dans la description fine de ses propriétés, il est nécessaire d'aborder ces études à l'échelle de la molécule unique, là où l'environnement est contrôlé ou éliminé (nanotubes suspendus dans le vide) et où la structure (i.e. les indices chiraux) de l'objet étudié est unique et connue. Ces études se développent en collaboration avec, entre autres, l'équipe de JM Gérard au CEA Grenoble qui synthétise des nanotubes suspendus entre des plots de silicium. Dans ces conditions très contrôllées, nous étudierons des questions importantes qui restent en suspens. On peut citer le rendement quantique de luminescence des nanotubes et les processus physiques qui le limitent dans des conditions intrinsèques [102]. Cette question nous amènera à aborder la question centrale des interactions électrons-phonons, du rôle du dopage spontané ou intentionnel et des impuretés. Par ailleurs, en explorant des gammes de diamètre variées, on peut aussi étudier finement le rôle du confinement sur les effets à N corps et l'influence respective des effets bidimensionnels (la feuille de graphène initiale) qui dominent à grand diamètre et des effets purement unidimensionnels qui apparaissent à faible diamètre ou haute énergie [46, 93, 94].

Dans le domaine des applications, nous poursuivrons nos travaux sur les possibilités d'exploiter la forte interaction des nanotubes avec leur environnement



en particulier avec le système prometteur nanotube/porphyrine. Nous étudierons ce système avec les techniques de l'optique femtoseconde afin de déterminer le mécanisme microscopique à l'oeuvre dans le transfert d'énergie observé au sein de ce complexe. L'étude de la dynamique de ce transfert nous permettra de déterminer les niveaux d'énergie intermédiaires mis en jeu et les cinétiques associées et d'améliorer ce complexe moléculaire en vue d'applications dans le domaine des cellules photo-sensibles. Les outils développés dans cette étude seront également appliqués dans le contexte plus général de la compréhension des interactions entre un nanotube et son environnement, en particulier dans le cas des nanotubes reposant sur une surface.

Historiquement, la recherche sur les nanotubes s'est d'abord développée par l'étude des propriétés de transport qui a débouché sur des résultats exceptionnels tant en terme de mobilité des porteurs que de physique des processus microscopiques sous-jacents (plasmons, liquide de Luttinger...). La spectroscopie optique a ensuite permis d'explorer des gammes d'énergie plus importantes (quelques eV) qui mettent en jeu la dimension latérale finie des nanotubes. Une des voies les plus prometteuses actuellement est sans doute liée aux possibilités d'études croisées entre ces deux domaines de recherche. Dans ce domaine de très beaux résultats ont déjà été obtenus par plusieurs équipes comme la luminescence par injection électrique dans des dispositifs ambipolaires [103] ou encore la photoconductivité [104]. Nous initions un projet conjoint avec l'équipe de physique mésoscopique du LPA (C. Glattli et B. Plaçais) sur les propriétés opto-électroniques des nanostructures carbonées (nanotubes et nanorubans de graphène) parcourues par un courant. Le but est de réaliser des expériences d'opto-électronique sur des dispositifs contactés type transistor à effet de champ. Nous nous intéresserons à l'ouverture d'un gap dans la bande linéaire du graphène lorsque la largeur du nano ruban diminue, gap a priori accessibles à notre futur capteur infra-rouge [105]. Par ailleurs, la spectroscopie micro-Raman que nous développons actuellement sera très utile pour comprendre les phénomènes hors équilibre qui se déroulent à la fois dans les nanotubes et dans le graphène sous forte polarisation. Nous examinerons en particulier les interactions électrons-phonons à haute densité de courant par observation du signal anti-Stokes des modes de phonons optiques. En effet, il a été observé que la conductivité du graphène chute à forte densité de courant à cause de la génération très efficace de phonons optiques lorsque les électrons dépassent un certain seuil d'énergie, limitant ainsi les performances des dispositifs [106,107]. Il a été démontré récemment que les techniques de spectroscopie Raman anti-Stokes permettent d'observer spécifiquement les populations de phonons hors équilibre [108]. En développant ces techniques, nous nous attacherons à déterminer quels modes de phonons sont principalement responsables de ce couplage, leur durée de vie et leur implications sur d'autres propriétés comme les fluctuations de courant (bruit de grenaille).

# Bibliographie

- [1] S. Iijima, Nature, **354**, 56 (1991)
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus in “*Physical Properties of carbon nanotubes*”, Imperial College Press (1998)
- [3] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents and P. L. McEuen, Nature **397**, 598 (1999)
- [4] C. T. White and T. N. Todorov, Nature **393**, 240 (1998)
- [5] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller and P. Avouris, Phys. Rev. Lett. **89**, 106801 (2002)
- [6] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller and P. Avouris, NanoLetters **1**, 453 (2001)
- [7] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier and P. Poulin, Science **290**, 1331 (2000)
- [8] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park and J. M. Kim, Appl. Phys. Lett. **75**, 3129 (1999)
- [9] “Carbon nanotubes devices“, Hierold ed., Wiley-VCH, Weinheim (2008)
- [10] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura and Y. Achiba, Phys. Rev. B **66**, 045411 (2002)
- [11] S. Reich, C. Thomsen and J. Maultzsch in “*Carbon Nanotubes*”, Wiley-VCH (2004)
- [12] J. Lefebvre, Y. Homma and P. Finnie, Phys. Rev. Lett. **90**, 217401 (2003)
- [13] M.J. O’Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman and R. E. Smalley, Science **297**, 593 (2002)
- [14] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus and T.F. Heinz, Science **308**, 838 (2005)
- [15] T. Ando, J. Phys. Soc. Jap. **66**, 1066 (1997)
- [16] J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, A. Filoramo, and L. Capes, Physica E **21**, 1057 (2004)
- [17] S. Berciaud, C. Voisin, H. Yan, B. Chandra, R. Caldwell, Y. Shan, J. Hone and T.F. Heinz (submitted to PRL)

- [18] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, P. Roussignol, O. Jost and L. Capes, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057404 (2003)
- [19] S. Berger, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, P. Roussignol and X. Marie, *Nano. Lett.* **7**, 398 (2007)
- [20] J-S. Lauret, C. Voisin, S. Berger, G. Cassaboïs, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Capes, and A. Filoramo, *Phys. Rev. B* **72**, 113413 (2005)
- [21] J. S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboïs, J. Tignon, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3572 (2004)
- [22] G. Magadur, J-S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, P. Roussignol, E. Deleporte and J. Delaire, *ChemPhysChem* **9**, 1250 (2008)
- [23] C. Roquelet, J.S. Lauret, V. Alain-Rizzo, M. Delarue, R. Fleurier, D. Garrot, C. Voisin, A. Loiseau, Ph. Roussignol, J.A. Delaire, and E. Deleporte (en préparation)
- [24] S. Berger, C. Voisin, F. Iglesias, P. Bonnet, G. Cassaboïs, J.-S. Lauret, C. Delalande and P. Roussignol, *Journ. Appl. Phys.* (2009)
- [25] "Understanding carbon nanotubes", A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche and J.-P. Salvetat, *Lect. Notes Phys.* 677, Springer, Berlin (2006)
- [26] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **388**, 756 (1997)
- [27] O. Jost, A. A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H.-D. Bauer, L. Dunsch, M. S. Golden, and J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2217 (1999)
- [28] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. R., D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999)
- [29] S.M. Bachilo, L. Balzano, J.E. Herrera, F. Pompeo, D.E. Resasco and R.B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **125** 11186 (2003)
- [30] A. Iaia, L. Marty, C. Naud, V. Bouchiat, A. Loiseau, E. Di Muio, T. Fournier and A. M. Bonnot, *Thin Solid Films* **501**, 299 (2006)
- [31] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **280**, 1253 (1998)
- [32] H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis and R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 25 (2001)
- [33] S.D. Bergin, V. Nicolosi, P.V. Streich, S. Giordani, Z.Y. Sun, A.H. Windle, P. Ryan, N.P.P. Niraj, Z.T.T. Wang, L. Carpenter, W.J. Blau, J.J. Boland, J.P. Hamilton and J.N. Coleman, *Adv. Mat.* **20**, 1876 (2008)
- [34] L-J. Li, R.J. Nicholas, R.S. Deacon and P. A. Shields, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156104 (2004)

- [35] T. K. Leeuw, D. A. Tsyboulsky, P. N. Nikolaev, S. M. Bachilo, S. Arepalli and R. B. Weisman, *Nanolett.* **8**, 826 (2008)
- [36] D. Karaiskaj, C. Engtrakul, T. McDonald, M.J. Heben and A. Mascarenhas, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106805 (2006)
- [37] M. Machon, S. Reich, C. Thomsen, D. Sanchez-Portal and P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **66**, 155410 (2002)
- [38] Z.M. Li, Z.K. Tang, H.J. Liu, N. Wang, C.T. Chan, R. Saito, S. Okada, G.D. Li, J.S. Chen, N. Nagasawa and S. Tsuda, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127401 (2001)
- [39] Z. K. Tang, H. D. Sun, and J. N. Wang, *Physica (Amsterdam)* **279B**, 200 (2000)
- [40] I. Bozovic, N. Bozovic and M. Damnjanovic, *Phys. Rev. B* **62**, 6971 (2000)
- [41] L.X. Benedict, S.G. Louie and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **52**, 8541 (1995)
- [42] J. Lefebvre and P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 167406 (2007)
- [43] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, *Phys. Rev. B* **72**, 241402(R) (2005)
- [44] C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402 (2004)
- [45] R.B. Capaz, C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **74**, 121401(R) (2006)
- [46] C.L. Kane and E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197402 (2004)
- [47] C.F. Klingshirn in *Semi-conductor Optics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995)
- [48] V. Perebeinos, J. Tersoff and P. Avouris, *Nano Lett.* **5**, 2495 (2005)
- [49] E.B. Barros, A. Jorio, G.G. Samsonidze, R.B. Capaz, A.G. Souza, J.M. Filho, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Phys. Reports* **431**, 261 (2006)
- [50] C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R.B. Capaz and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247402 (2005)
- [51] S. Berger, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6 (2007)
- [52] D. Huertas-Hernando, F. Guinea and A. Brataas, *Phys. Rev. B* **74**, 155426 (2006)
- [53] V. Perebeinos, J. Tersoff and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027402 (2005)
- [54] S.M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrel, R.H. Hauge, R.E. Smalley and R.B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002)
- [55] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **72**, 205438 (2005)
- [56] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H. Rösner, K. Arnold, C. Sürgers and M. Kappes, *Phys. Rev. B* **75**, 075421 (2007)

- [57] Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama and T. Mizutani, *Phys. Stat. Sol. b* **244**, 4002 (2007)
- [58] F. Wang, M. Y. Sfeir, L. Huang, X.M.H. Huang, Y. Wu, J. Kim, J. Hones, S. O'Brien, L. E. Brus and T. F. Heinz, *Phys. rev. Lett.* **96**, 167401 (2006)
- [59] J. Lefebvre and P. Finnie, *Nano Lett.* **8**, 1890 (2008)
- [60] T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, M. I. Aralaguppi and H. T. S. Phayde, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 521 (1996)
- [61] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036801 (2005)
- [62] S. B. Cronin, Y. Yin, A. Walsh, R. B. Capaz, A. Stolyarov, P. Tangney, M. L. Cohen, S. G. Louie, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127403 (2006)
- [63] L. Yang and J. Han, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 154 (2000)
- [64] L. Yang, M.P. Anantram, J. Han and J.P. Lu, *Phys. Rev. B* **60**, 13874 (1999)
- [65] M. Huang, Y. Wu, B. Chandra, H. Yan, Y. Shan, T. F. Heinz and J. Hone, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136803 (2008)
- [66] V.V. Deshpande, B. Chandra, R. Caldwell, D.S. Novikov, J. Hone, M. Bockrath, *Science* **323**, 106 (2009)
- [67] L. Shen and J. Li, *Phys. Rev. B* **69**, 045414 (2004)
- [68] K. Seibert, G. C. Cho, W. Kütt, H. Kurz, D. H. Reitze, J. I. Dadap, H. Ahn, M. C. Downer, A. M. Malvezzi, *Phys. Rev. B* **42**, 2842 (1990)
- [69] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177401 (2004)
- [70] J.-S. Lauret, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 (2003)
- [71] C. Y. Wong, C. Curutchet, S. Tretiak and G. D. Scholes, *J. Chem. Phys.* **130**, 081104 (2009)
- [72] S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **107**, 1949 (2003)
- [73] A. Hagen, M. Steiner, M.B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A.J. Meixner, A. Hartschuh, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 197401 (2005)
- [74] J. Lefebvre, D.G. Austing, J. Bond and P. Finnie, *Nano Lett.* **6**, 1603 (2006)
- [75] S. Zaric, G.N. Ostojic, J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, P.H. Frings, G.L. Rikken, M. Furis, S.A. Crooker, X. Wei, V.C. Moore, R.H. Hauge and R.E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016406 (2006)
- [76] I. B. Mortimer and R. J. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 027404 (2007)
- [77] C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247402 (2005)

- [78] H. Zhao and S. Mazumdar, Phys. Rev. Lett. **93**, 157402 (2004)
- [79] H. Htoon, M.J. O'Connell, P.J. Cox, S. K. Doorn and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. **93**, 027401 (2004)
- [80] H. Htoon, M. J. O'Connell, S. K. Doorn and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. **94**, 127403 (2005)
- [81] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny and T. D. Krauss, Science **301**, 1354 (2003).
- [82] K. Matsuda, Y. Kanemitsu, K. Irie, T. Saiki, T. Someya, S. Miyauchi and S. Maruyama, Appl. Phys. Lett. **86**, 123116 (2005)
- [83] A. Berthelot , Nature Physics (2007)
- [84] C. F. Bohren and D.R. Huffman. Scattering of Light by Small Particles, Wiley (1983)
- [85] M. Y. Sfeir, F. Wang, L. M. Huang, C. C. Chuang, J. Hone, S. P. O'Brien, T. F. Heinz and L. E. Brus, Science **306**, 1540 (2004)
- [86] M. Y. Sfeir, T. Beetz, F. Wang, L. M. Huang, X. M. H. Huang, M. Huang, J. Hone, S. P. O'Brien, J.A. Misewich, T. F. Heinz, L. Wu, Y. Zhu and L. E. Brus, Science **312**, 554 (2006)
- [87] F. Plentz, H.B. Ribeiro, A. Jorio, M.S. Strano and M.A. Pimenta, Phys. Rev. Lett. **95**, 247401 (2005)
- [88] O. N. Torrens, M. Zheng, and J. M. Kikkawa, Phys. Rev. Lett. **101**, 157401 (2008)
- [89] S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R.B. Weisman and B. Lounis, Nano Lett. **7**, 1203 (2007)
- [90] Y. Miyauchi and S. Maruyama, Phys. Rev. B **74**, 035415 (2006)
- [91] T. Hasobe, S. Fukuzumi, and P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B, **110**, 25477 (2006)
- [92] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, and G. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **94**, 207401 (2005)
- [93] P.T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta and A. Jorio, Phys. Rev. Lett. **98**, 067401 (2007)
- [94] T. Michel, M. Paillet, J.C. Meyer, V.N. Popov, L. Henrard and J-L. Sauvajol, Phys. Rev. B. **75**, 155432 (2007)
- [95] V. N. Popov, New. J. Phys. **6**, 17 (2004)
- [96] F. Wang, D. J. Cho, B. Kessler, J. Deslippe, P. J. Schuck, Steven G. Louie, A. Zettl, T.F. Heinz and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. **99**, 227401 (2007)
- [97] D.M. Guldi, J. Phys. Chem. B **109**, 11432 (2005)

- [98] S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D. Diaz Diaz, G. de la Torre, T. Torres, G. M. A. Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D.M. Guldi, C. Cioffi, M. Prato and J.-P. Bourgoïn, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11503 (2008)
- [99] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1014 (2004)
- [100] J.P. Casey, S.M. Bachilo, R.B. Weisman, *J. Mat. Chem.* **18**, 1510 (2008)
- [101] Z. Chernia, D. Gilla, *Langmuir* **15**, 1625 (1999)
- [102] Y. Miyauchi, H. Hirori, K. Matsuda and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **80**, 081410(R) (2009)
- [103] J.A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science* **300**, 783 (2003)
- [104] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel and Ph. Avouris, *Nano-Letters* **3**, 1067 (2003)
- [105] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007)
- [106] Z. Yao, C. L. Kane and C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2941 (2000)
- [107] A. Barreiro, M. Lazzeri, J. Moser, F. Mauri, A. Bachtold, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 076601 (2009)
- [108] M. Steiner, M. Freitag, V. Perebeinos, J. C. Tsang, J. P. Small, M. Kinoshita, D. Yuan, J. Liu and P. Avouris, *Nature Nanotechnology* **4**, 320 (2009)